

# Untersuchungen zur Behandlung saurer Grubenwässer in Pflanzenklärsystemen

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

MSc. chem. Hoang Nam Nguyen  
aus Hanoi/Vietnam

genehmigt von der

Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

14. März 2011

Vorsitzender der Promotionskommission

Univ.-Prof. Dr.-Ing. N. Meyer

Hauptberichterstatter

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. H. Tudeschki

Berichterstatter

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. E. Gock

## **Danksagung**

Die vorliegenden Arbeiten wurden durch das Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ und BioPlanta GmbH in einer Projektzusammenarbeit (RAME) mit dem Bergbauunternehmen VINACOMIN in Vietnam gefördert und in der Zeit von Januar 2008 bis Februar 2010 am UFZ Department für Umweltbiotechnologie in Leipzig durchgeführt. Beiden Institutionen möchte ich für die Ermöglichung dieser Arbeit danken.

Meinem Doktorvater, Prof. Dr.-Ing. habil. H. H. Tudeschki danke ich herzlich für die Betreuung der Arbeit und sein großes, unterstützendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof.(em.) Dr.-Ing. E. Gock danke ich für die freundliche Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit und die wissenschaftliche Einbindung an die TU Clausthal.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Peter Kusch, Arbeitsgruppenleiter im Department Umweltbiotechnologie am Helmholtz–Zentrum für Umweltforschung – UFZ in Leipzig für seine große Unterstützung, seine Beratung, und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Ohne ihn wäre meine Doktorarbeit nicht möglich gewesen. Seine unablässige Ermutigung, fachliche Beratung und großzügige Unterstützung trugen viel zu den Fortschritten und den endgültigen Ergebnissen dieser Arbeit bei. In seiner wertvollen Zeit las und korrigierte er meine Dissertation.

Ich bin auch Dr. Uwe Kappelmeyer dankbar für seine Hilfe und technische Unterstützung beim experimentellen Aufbau und der Durchführung.

Ich möchte herzlich meiner Kollegin, Frau Juliane Richter, für die hervorragende Hilfe bei der Projektzusammenarbeit danken.

An dieser Stelle sei allen Kolleginnen und Kollegen aus dem Arbeitskreis, Frau Claudia Pietsch, Frau Ines Mäusezahl, Frau Kerstin Puschendorf, Frau Grit Weichert (UBZ), Herrn Dr. Jürgen Mattusch (ANA), Herrn Jürgen Steffen (ANA), Frau Dr. Monika Möder, Frau Christina Petzold (ANA), Herrn Dr. Robert Köhler (UTECH) für ihre große Hilfe und Anregungen zu den chemisch-analytischen Techniken gedankt.

Ein besonderes Dank geht an Herr Dr.-Ing. Jörg Kähler, Dr.-Ing. Volker Vogt und Frau Petra Sommer vom Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD), sowie Herr Dipl.-Ing. Thomas Hardebusch und Frau Hanna Brouwer vom Institut für Bergbau an der TU Clausthal, die mich während meines Studiums im Institut unterstützt haben.

Meiner Frau Mai Huong sei für ihre Unterstützung und Liebe in all den gemeinsamen Jahren unendlich gedankt.

## Abkürzungsverzeichnis

$\mu_{(s,p)}$	Spezifische Wachstumsrate der Bakterien
$\mu_{\max}$	Maximale spezifische Wachstumsrate für ein gegebenes Substrat
Abb.	Abbildung
ADP	Adenosindiphosphat
AMD	Acid Mine Drainage
AMP	Adenosinmonophosphat
APS	Adenosin-5'-phosphorylsulfat
ATP	Adenosin-5'-triphosphat
$b$	Konstante in der Gleichung $\frac{Dp}{dt} = b \cdot \mu(s, p) \cdot x - D \cdot p$
BES	Bromethansulfonat
d	day
D	Verdünnungsrate
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
$E^*$	Aktivierungsenergie
Eh (rH <sub>2</sub> )	Redoxpotential
EVA	Evapotranspiration
h	Stunde
HP	Hydroponik-System (schwimmende Pflanzenmatte)
HPLC	High performance liquid chromatography
IC	Anorganischer Kohlenstoff
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry )
$K_b$	Basenkapazität
$Me^{n+}$	Metallion
MeOH	Methanol
MeS	Metallsulfid
$p$	Konzentration des Produkts
rpm	Umdrehungen pro Minute
$r_{SO_4}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatreduktion

s	Konzentration des Substrates
SF	Surface flow wetland
$s_r$	Konzentration des Substrates im zufließenden Medium
SRB	Sulfatreduzierende Bakterien
SRBMM-111-2	Sulfatreduzierende Bakterien aus der Anreicherungskultur mit Methanol als Kohlenstoffquelle
SRBPM-111-2	Sulfatreduzierende Bakterien aus der Anreicherungskultur mit Propionat als Kohlenstoffquelle
SRR	Sulfatreduktionsrate
SSF	Subsurface flow wetland
T	Temperatur
$t$	Zeit
TOC	Gesamter Organischer Kohlenstoff
V	Volumen
v/v	Volumenanteil
VWZ	Verweilzeit
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
x	Konzentration der Biomasse
$Y_{(x/s)}$	Ertragskoeffizient
$\Delta C$	Differenz der Zu- und Ablaufkonzentration
$\Delta G^\circ$	Freie Standardreaktionsenthalpie

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik .....	1
2.1	Konventionelle Behandlungsverfahren saurer Grubenwässer	2
2.1.1	Fällungsverfahren	2
2.1.2	Einsatz von Ionenaustauschern	3
2.1.3	Einsatz von Membrantrennverfahren	4
2.2	Behandlung saurer Grubenwässer in Bioreaktoren	5
2.2.1	Mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion	5
2.3	Biosorptions-Verfahren	12
2.3.1	Schwermetallentfernung mit organischen Materialien	12
2.4	Pflanzenkläranlagen	13
2.4.1	Pflanzenkläranlagen – allgemeine Übersicht	13
2.4.2	Mechanismen der Schwermetallentfernung in Pflanzenkläranlagen	15
2.4.3	Behandlung saurer Grubenwässer in Pflanzenklärsystemen	23
3	Material und Methoden .....	29
3.1	Die Labor-Versuchspflanzenkläranlagen	29
3.2	Laborreaktor für die dissimilatorische Sulfatreduktion	31
3.3	Modellpflanzenklärsystem mit flotierender Pflanzenmatte (Hydroponik-system) mit Wasserstoffgaseintrag zur Stimulierung der autotrophen dissimilatorischen Sulfatreduktion	32
3.4	Zusammensetzung des künstlichen sauren Grubenwassers	33
3.5	Kultivierung der Anreicherungskulturen der Mikroorganismen	34
3.6	Ermittlung der Wasserfrachten in den Labor-Versuchspflanzen-kläranlagen	34
3.7	Analytische Methoden	36
4	Ergebnisse .....	38
4.1	Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Wasserparameter des Modell-abwassers	38
4.1.1	pH-Wert	38
4.1.2	Spezifische Basenkapazitätsfrachten	40
4.1.3	Spezifische Gesamt-Eisenfrachten	42
4.1.4	Spezifische Zink-Frachten	45
4.1.5	Spezifische Sulfat-Frachten	47
4.1.6	Kohlenstoffkonzentration	49
4.1.7	Sauerstoffkonzentration	51
4.1.8	Bilanzierung der Wasserfrachten der Becken	53
4.2	Untersuchungen zur Behandlung eines Modellabwassers durch Stimulation autotropher Sulfatreduzierer in Laborbioreaktoren	54
4.2.1	Sulfatreduktion unter Wasserstoffverbrauch durch die Anreicherungs-kulturen SRBMM 111-2 und SRBPM 111-2	54
4.2.2	Substratverwertung und Produktbildung bei der kontinuierlichen Kultivierung von SRBMM 111-2 und SRBPM 111-2	55
4.2.3	Wasserstoff als Elektronendonator	60
4.2.4	Einfluss der Wasserstoffvolumenströme auf die Sulfatreduktion	61
4.3	Behandlung eines Modellgrubenabwassers im Labor-Wetland unter Wasserstoffzugabe	63
4.3.1	Einfluss der Wurzelraumpassage des Modellabwassers auf die Wasserparameter	63
5	Diskussion .....	71

5.1	Vergleich der Reinigungsleistungen von subsurface flow, surface flow System und flotierender Pflanzenmatte	71
5.1.1	pH-Wert	72
5.1.2	Spezifische Basenkapazitätsfracht	74
5.1.3	Spezifische Schwermetallfracht	76
5.1.4	Spezifische Sulfatfracht	79
5.1.5	Elektronendonatorquellen für die dissimilatorische Sulfatreduktion in den Wetlandsystemen	82
5.2	Modelluntersuchungen zur Nutzung von Wasserstoff als Elektronendonator für die dissimilatorische Sulfatreduktion	84
5.2.1	pH-Wert	86
5.2.2	Spezifische Sulfatreduktionsrate	88
5.2.3	Wasserstoffertragskoeffizient	90
5.2.4	Schwermetallkonzentration	91
5.3	Ergebnisse von den Labormodellwetlands	92
5.3.1	pH-Wert	92
5.3.2	Spezifische Sulfatfracht	94
5.3.3	Spezifische Metallfrachten	96
6	Zusammenfassung .....	97
	Literatur .....	102
	Anhang .....	115
	Abbildungsverzeichnis	115
	Tabellenverzeichnis	118

## **1 Einleitung**

Für die Behandlung der im Bergbau anfallenden sauren Wässer (Grubenwässer, Aufbereitungswässer, Haldensickerwässer) gibt es zahlreiche bewährte und leistungsfähige Verfahren, die auf der Nutzung von physikalischen Trenn- und Reinigungsprinzipien entweder allein oder in der Kombination mit biologischen Schritten beruhen. Allen gemeinsam ist ein mehr oder weniger hoher technischer Aufwand (Separatoren, Pumpen usw.), ein hoher Energie- bzw. Chemikalienbedarf und die Notwendigkeit einer regelmäßigen und intensiven Wartung der technischen Anlagenteile und Geräte durch ein ausgebildetes Fachpersonal mit einer funktionierenden Infrastruktur. Auf der Suche nach der Minimierung des technischen, finanziellen und personellen Aufwandes bei garantierter Leistung finden insbesondere in Entwicklungsländern naturnahe Einfachtechnologien in vielen Bereichen des täglichen Lebens und der industriellen Produktion Anwendung. Zur Abwasserbehandlung werden Pflanzenklärsysteme (constructed wetlands, Pflanzenkläranlagen) zunehmend favorisiert. Die Potenziale dieser Technologie sind mit den bekannten und bewährten Anwendungen für kommunale Abwässer, für deren Hygienisierung, für die Brauchwasseraufbereitung sowie für die Behandlung spezieller Industrieabwässer noch lange nicht ausgeschöpft.

Verfahren der Biotechnologie, und insbesondere die Wetland-Technologie, sind für belastete Wässer aus dem Bergbau in Vietnam noch nicht weit verbreitet. Im Rahmen der Promotionsarbeit werden verschiedene Varianten von Wetlands bzw. von Bio-Reaktoren auf ihre Leistungsfähigkeit im Labormaßstab vergleichend charakterisiert und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in Vietnam diskutiert.

## **2 Stand der Wissenschaft und Technik**

Saure Grubenwässer (acid mine drainage) können mittels verschiedener physikalischer, chemischer und biologischer Verfahren und deren Kombinationsvarianten behandelt (neutralisiert) werden (Willscher 2001; Brown *et al.* 2002; Merkel *et al.* 2005). Die Entscheidung für ein spezifisches Verfahren hängt von einer Reihe von Faktoren ab, wie Mengenströme, Schadstofffrachten, spezifische Umweltgesetze, klimatische Bedingungen, örtliche Verfügbarkeit von Kalkstein, Infrastruktur, Finanzen, Flächen, subjektive Aspekte etc. Neben den konventionellen Behandlungsverfahren finden zunehmend biologische Methoden, z.B. in Form von Pflanzenkläranlagen (engl.



constructed wetlands) Anwendung, insbesondere wenn die finanziellen Mittel limitiert sind.

## **2.1 Konventionelle Behandlungsverfahren saurer Grubenwässer**

### **2.1.1 Fällungsverfahren**

Während des Fällungsprozesses werden die gelösten Metalle im Abwasser in eine unlösliche Form überführt, die dann ausfällt. Der große Vorteil der Fällungsverfahren besteht in der einfachen Anlagentechnik zur Durchführung des Fällungsprozesses. Die Verfahren lassen sich je nach Fällungsmittel in Neutralisationsfällung, Carbonatfällung und Sulfidfällung einteilen (Kalin *et al.* 2005a; Kalin *et al.* 2006; Caraballo *et al.* 2009a; Pérez-López *et al.* 2010).

#### **Neutralisationsfällung**

Der überwiegende Anteil des in der metallverarbeitenden Industrie anfallenden Abwassers sowie andere metallhaltige Abwässer (z.B. Grubenwässer) sind sauer und werden folglich mit alkalischen Stoffen neutralisiert. Im Vordergrund steht hierbei jedoch die parallel verlaufende Metallausfällung. Als Fällungsmittel werden vor allem Natronlauge (NaOH) und Kalkmilch (Ca(OH)<sub>2</sub>) verwendet. Die Schwermetalle fallen in Abhängigkeit von den anwesenden Anionen und deren Konzentrationen als Hydroxide oder schwerlösliche basische Salze aus. Die Fällung der Metalle als Hydroxide kann in allgemeiner Form folgendermaßen dargestellt werden:



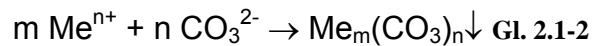
Um eine bessere Sedimentation der feinen, kolloid-dispersen Hydroxid-Niederschläge zu erzielen, müssen in der Regel Flockungshilfsmittel, wie z.B. hochmolekulare Polymere, zugesetzt werden. Komplexbildner im Abwasser bewirken eine starke Herabsetzung des Wirkungsgrades, da die Metallionen dann als komplexierte Spezies im Prozesswasser vorliegen und sich nicht als Hydroxide fällen lassen (Wilke 2001; Merkel *et al.* 2005; Caraballo *et al.* 2009).

#### **Carbonatfällung**

Bei der Carbonatfällung wird zur Fällung der Schwermetalle an Stelle von Natronlauge das billigere Natriumcarbonat (Soda) verwendet. Die Sedimentationseigenschaf-

ten der erzeugten Schwermetallschlämme sind besser als bei den Metallhydroxiden (Watten *et al.* 2005; Wisskirchen *et al.* 2010).

Folgende Gleichung ist eine vereinfachte Darstellung der Fällung der Metalle als Carbonate:

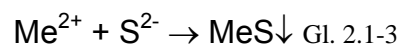


Bei Metallsalzgemischen kann die kombinierte Anwendung von NaOH und Soda schon bei niedrigen pH-Werten zum gleichen Abscheidegrad führen. Für hohe pH-Werte ist Soda ungünstig, da hohe Fällungsmittelüberschüsse erforderlich sind.

## **Sulfidfällung**

Im industriellen Bereich haben Sulfidfällungen geringere Bedeutung, obwohl hier die kleinsten Löslichkeitsprodukte erreicht werden, so dass die Fällung auch in Gegenwart von Komplexbildnern möglich ist (Bhagat *et al.* 2004; Kaksonen und Puhakka 2007; Sahinkaya *et al.* 2009). Gründe dafür sind die hohe Toxizität und die hohen Preise der eingesetzten Fällungsmittel Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) und Natriumhydrogensulfid ( $\text{NaHS}$ ). Der Einsatz von Schwefelwasserstoff erfordert zudem Maßnahmen zur Verminderung der Geruchsemission.

Die Fällung der Metalle als Sulfide kann vereinfacht folgendermaßen dargestellt werden:



### **2.1.2 Einsatz von Ionenaustauschern**

Beim Ionenaustauschverfahren werden Ionen aus einer Lösung aufgenommen und dafür eine äquivalente Menge anderer Ionen an die Lösung abgegeben.

Es wird in Anionen- und Kationenaustauscher unterschieden. Die meisten Austauscher sind in Wasser nicht lösliche, aber quellbare Kunstharze mit funktionellen Gruppen, die Anionen bzw. Kationen binden können. Kationenaustauscher besitzen in der Regel Sulfonsäure- oder Carboxylsäure-Gruppen, binden positiv geladene Ionen und geben im Austausch Natrium- oder Wasserstoffionen frei. Anionenaustauscher besitzen z.B. Aminogruppen und binden negativ geladene Ionen im Austausch gegen Chlorid- oder Hydroxidionen (Wilke 2001; Fu *et al.* 2006; Mierek-Adamska *et al.* 2009; Mierek-Adamska *et al.* 2009). Wenn die Austauschkapazität der Ionenaustauscher-Harze erschöpft ist, müssen sie regeneriert werden. Kationenaustauscher-

harze werden mit einer starken Säure, z.B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$ , regeneriert, während für Anionenaustauscher meist  $\text{NaOH}$  verwendet wird. Das dabei anfallende Konzentrat muss weiter behandelt oder entsorgt werden.

Ionenaustauscher finden in der Wasseraufbereitung meist zur Enthärtung und Entsalzung Verwendung; sie können aber auch zur Entfernung und Rückgewinnung von Schwermetallen aus Abwasser eingesetzt werden (Bahlo und Wach 1992; Dietz *et al.* 2005; Blume 2007; Acheampong *et al.* 2010).

Obwohl der Einsatz von Ionenaustauschern einfach ist, verursacht die Regeneration sowie das Entsorgen beziehungsweise Recycling der Abfallstoffe zusätzliche Arbeit und Chemikalieneinsatz. Dadurch entstehen zusätzliche Kosten.

### **2.1.3 Einsatz von Membrantrennverfahren**

Bei Membrantrennverfahren werden Stoffgemische, die gelöste, emulgierte bzw. suspendierte Substanzen enthalten können, mittels einer semipermeablen Membran getrennt. Auf der Konzentratseite wird dabei ein höherer Druck eingestellt, da der Trennprozess nur durch eine Druckdifferenz zwischen Konzentrat- und Filtratseite zustande kommt.

Die Membrantrennverfahren werden je nach Beschaffenheit der Membran (Porengröße) und der Art der abzutrennenden Partikel allgemein in Umkehrosmose, Nanofiltration, Ultrafiltration und Mikrofiltration unterschieden (Childress und Elimelech 2000; Ozaki *et al.* 2002). Zur Behandlung metallhaltiger Abwässer ist hauptsächlich die Umkehrosmose geeignet (Qin *et al.* 2003).

- **Umkehrosmose**

Der Vorgang der Osmose ist dadurch charakterisiert, dass zwei Kompartimente durch eine halbdurchlässige Membran voneinander getrennt sind. Das reine Lösungsmittel (Wasser) kann durch die Membran dringen und versucht, die Konzentration in der Lösung durch Verdünnung zu reduzieren. Dreht man in technischen Prozessen diesen Effekt um, d.h., man drückt das Medium mit erhöhtem Druck gegen eine wasserdurchlässige, porenfreie Membran, kann man in der Umkehrosmose an organischen und anorganischen Substanzen echt gelöste Anteile (z.B. Metalle) dem Wasser entziehen (Benito und Ruiz 2002; Qin *et al.* 2003). Es wird mit einem Filtrationsdruck von etwa 20 - 100 bar gearbeitet. Die wichtigsten Membranwerkstoffe sind abgewandelte Naturprodukte (z.B. Celluloseacetat) und synthetische Produkte (z.B. Polyamide, Polypropylen) (Kermer 1999).

Das erhaltene aufkonzentrierte Retentat muss anschließend weiter aufbereitet oder entsorgt werden. Der wichtigste Vorteil der Membrantrennverfahren ist die Vermeidung von Chemikalieneinsatz und damit die Vermeidung einer chemischen Veränderung der zu trennenden Substanzen (Ozaki *et al.* 2002).

- **Elektrodialyse**

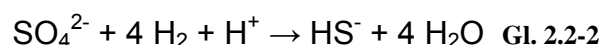
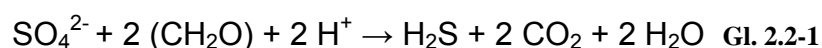
Mittels Elektrodialyse lassen sich ebenfalls Metallionen und geladene Metallkomplexe anreichern (Ryu *et al.* 2010). Alternierend angebrachte Anionen- und Kationenaustauschermembranen bilden Kammern in einem elektrischen Feld, das zwischen zwei parallel zu den Kammern ausgerichteten Elektroden erzeugt wird. Positiv geladene Ionen können unter Einfluss des elektrischen Feldes die Kationenaustauschermembranen passieren und werden an der folgenden Anionenaustauschermembran zurückgehalten. Im Gegensatz dazu durchdringen die negativ geladenen Ionen die Anionenaustauschermembranen und werden von den Kationenaustauschermembranen abgestoßen. In benachbarten Kammern erfolgt daher eine Aufkonzentrierung bzw. Verdünnung. Nachteilig sind Foulingprozesse der Membranen (Wilke 2001; Qin *et al.* 2003).

## **2.2 Behandlung saurer Grubenwässer in Bioreaktoren**

Neben den genannten chemisch-physikalischen Methoden können auch Verfahren angewendet werden, die biologische Prozesse nutzen, um saure Grubenabwässer und sulfathaltige Abwässer zu behandeln. Biologische und chemische Verfahren können zudem kombiniert werden, um eine optimale Reinigungsleistung zu erzielen.

### **2.2.1 Mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion**

Anaerobe Bakterien können organische Kohlenstoffverbindungen bzw. Wasserstoff als Kohlenstoff- und Energiequelle nutzen. Dabei fungieren sauerstoffreiche Verbindungen wie z.B. Nitrat, Nitrit und Sulfat als terminale Elektronenakzeptoren. Folgende Gleichungen verdeutlichen dies:



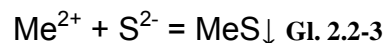
Ein Teil der frei werdenden Energie kann konserviert und für Zellbausteinsynthesen genutzt werden. Die zur Reduktion notwendigen Redoxäquivalente müssen in Form von für sulfatreduzierende Bakterien (SRB) verwertbaren Substraten zur Verfügung

gestellt werden, welche auch gleichzeitig Kohlenstoffquelle sein können und damit Wachstum und Vermehrung ermöglichen. Außerdem laufen die Sulfatreduktionsprozesse nur im stark reduzierenden Milieu und in einem bestimmten pH-Bereich ab (Köhler und Völsge 1998; Meulepas *et al.* 2009b).

### Reaktionsmechanismen

Die Sulfatreduktion durch Bakterien lässt sich grundsätzlich in zwei Prozesse unterteilen. Bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion gibt die Bakterienzelle den reduzierten Sulfid-Schwefel wieder nach außen ab (siehe Gl. 2.2-1 und Gl. 2.2-2). Dagegen wird bei der assimilatorischen Sulfatreduktion der reduzierte Schwefel in organische Schwefelverbindungen (z.B. Proteine) eingebaut und dient damit dem Aufbau von Biomasse (Schlegel 1992; Brock 1997; Preuß 2004).

Der Prozess der dissimilatorischen Sulfatreduktion ist mit einem Alkalinitätsgewinn verknüpft und bei Anwesenheit von Schwermetallionen werden diese durch die Fällung als Schwermetallsulfid nach folgender Gleichung entfernt (Bhagat *et al.* 2004; Kaksonen und Puhakka 2007):



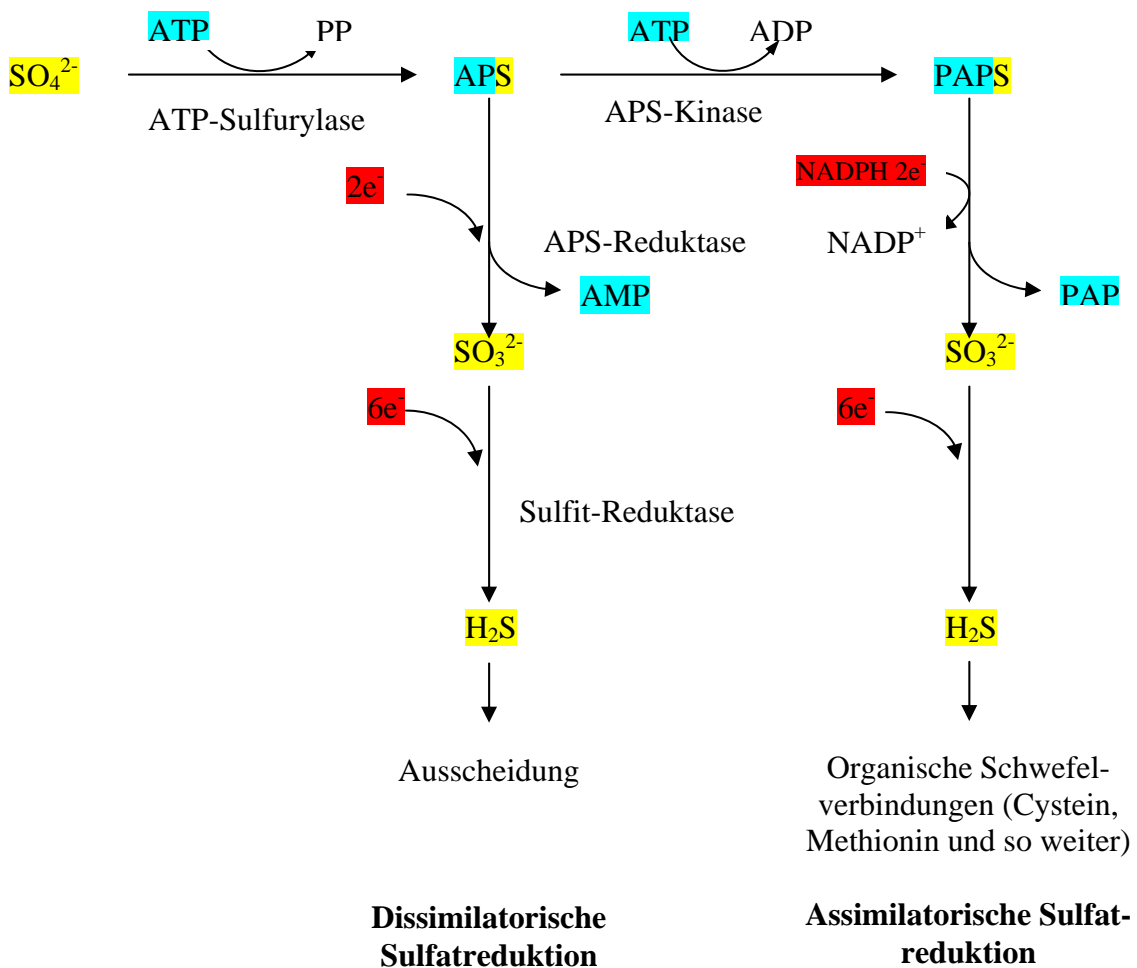
Die mikrobielle Sulfatreduktion lässt sich in folgende vier Phasen unterteilen: Sulfataufnahme, Sulfataktivierung, Reduktion des Sulfats und Fixierung bzw. Ausscheidung des Sulfids (siehe Abb.2.2-1) (Schwenn 1997; Leustek und Saito 1999).

Die Sulfatreduktion erfordert eine Aktivierung des Sulfats, bei der mit Hilfe von ATP Adenosin-5'-phosphorylsulfat (APS) gebildet wird. Diese Art der Sulfataktivierung tritt auch bei der Sulfatassimilation auf, dabei ist sie jedoch mit einer zweiten Aktivierungsreaktion verbunden. Bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion wird APS unter Bildung von AMP zu Sulfit und weiter zu H<sub>2</sub>S reduziert.

Die Vielfalt des Stoffwechsels der Sulfatreduzierer kommt auch darin zum Ausdruck, dass die Acetatoxidation auf verschiedenen Stoffwechselwegen vor sich geht, dem oxidativen Acetyl-CoA-Weg und einem modifizierten Tricarbonsäure-Zyklus. Die Spaltung der zu Acetyl-CoA aktivierten C<sub>2</sub>-Verbindung erfolgt an der Kohlenmonoxid-Dehydrogenase (Hallam *et al.* 2006).

Neben heterotrophen Sulfatreduzierern gibt es eine Vielzahl von Spezies die mit H<sub>2</sub> chemolithoautotroph wachsen, wie z.B. *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfobacterium autotrophicum* oder *Desulfotomaculum acetoxidans*. Mit Hydrogenasen wird der mole-

kulare Wasserstoff aktiviert und in Reaktionen der Atmungskette eingeschleust (Van Gastel *et al.* 2006).



**Abb. 2.2-1:** Reaktionsschritte der mikrobiellen Sulfatreduktion (Schwenn 1997; Leustek und Saito 1999).

### Kinetik der mikrobiellen Sulfatreduktion

Für die mikrobielle Sulfatreduktion wird der kinetische Modellansatz nach Schöpke (2005) angewendet. Die Beschreibung der Reaktionskinetik beruht allgemein auf dem Monod-Ansatz.

Dabei ist ggf. zu beachten:

- Bakterienwachstumsrate,
- Einfluss mehrerer Substrate,
- Produkt- und Substrathemmungen,

- pH-Einfluss,
- Temperaturabhängigkeit.

Die Wachstumsrate von Bakterien bei kontinuierlicher Kultur ist durch Gl. 2.2-4 gegeben.

$$\frac{dx}{dt} = \mu(s, p) \cdot x - D \cdot x \quad \text{Gl. 2.2-4}$$

Wenn die Reaktionsabläufe im Reaktor konstant sind, dann gilt:

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \mu(s, p) \cdot x - D \cdot x = 0. \quad \text{Daraus folgt: } \mu(s, p) = D.$$

Der Ertragkoeffizient  $Y$  wird durch Gl. 2.2-5 bis 2.2-7 umgerechnet.

$$Y_{(x/s)} = \frac{X}{S_r - S} \quad \text{Gl. 2.2-5}$$

$$\frac{ds}{dt} = D \cdot s_r - \frac{\mu(s, p)}{Y(x/s)} - D \cdot s \quad \text{Gl. 2.2-6}$$

$$\frac{dp}{dt} = b \cdot \mu(s, p) \cdot x - D \cdot p \quad \text{Gl. 2.2-7}$$

Die sulfatreduzierenden Prozesse laufen in technischen Reaktoren nach den in Gl. 2.2-6 beschriebenen Differenzialgleichungen ab. Messbar ist aber meist nur der Gesamtumsatz eines Reaktors. Daraus lässt sich nur eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Diese mittlere Umsatzrate wird dabei aus dem Differenzenquotient ( $\Delta C_{\text{SO}_4}$ ) der Zu- und Ablaufkonzentration und der mittleren Verweilzeit (VWZ) im Reaktor nach Gl. 2.2-8 berechnet (Koch *et al.* 2006).

$$r_{\text{SO}_4} = \frac{dC_{\text{SO}_4}}{dt} = \frac{\Delta C_{\text{SO}_4}}{\text{VWZ}} \quad (\text{Pseudonullte Ordnung}) \quad \text{Gl. 2.2-8}$$

Damit wird die Reaktion auf eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. pseudonullte Ordnung reduziert. Für die überschlägliche Bemessung unter Beachtung der Randbedingungen reicht die Kenntnis dieses Wertes bereits aus.

### **Einflussfaktoren auf die mikrobielle Sulfatreduktion**

Zur heterotrophen dissimilatorischen Sulfatreduktion sind verschiedene anaerobe Bakteriengruppen befähigt (Muyzer und Stams 2008; Meulepas *et al.* 2010), deren vielfältiger Stoffwechsel noch nicht vollständig aufgeklärt ist (Schlegel 1992; Köhler und Völschen 1998). Nachfolgend werden wichtige Bedingungen, die auf den Stoff-

wechsel der Bakterien Einfluss nehmen und bei der Verfahrensentwicklung zu berücksichtigen sind, erläutert.

- **Temperaturabhängigkeit**

Nach der Arrhenius-Gleichung gilt: Wenn die Temperatur um 10 Grad erhöht wird, dann steigt die Reaktionsgeschwindigkeit um das 2- bis 4-fache an. Okabe et al. (1995) verwendete die allgemeine Temperaturabhängigkeit von Reaktionen nach Arrhenius, die von der Aktivierungsenergie  $E^*$  ausgeht:

$$\mu_{\max}(T) = \mu_{\max}^0 \times e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad \text{Gl. 2.2-9}$$

Bei Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate im Temperaturbereich 25-43°C konnte gezeigt werden, dass diese im untersuchten Bereich relativ konstant ist (Okabe et al. 1995; Kallmeyer und Boetius 2004; Treude et al. 2005a; Sahinkaya et al. 2007; Meulepas et al. 2009b).

- **pH-Einfluss**

Die Aktivität der sulfatreduzierenden Bakterien wird sehr stark vom pH-Wert beeinflusst. Undissoziierter Schwefelwasserstoff und undissoziierte Substratsäuren wirken stärker inhibierend als deren Anionen (Kaksonen und Puhakka 2007); der pH-Wert beeinflusst deren Dissoziationsgleichgewichte.

**Tabelle 2.2-1:** Optimale pH-Werte verschiedener mesophiler Desulfurikanten (Hanselmann et al. 1995; Köhler und Völsen 1998; Meulepas et al. 2009b).

Vertreter	pH <sub>opt.</sub>
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	6,0 - 7,5
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	6,0 - 7,5
<i>Desulfomicrobium apsheronum</i>	6,2
<i>Desulfobacterium autotrophicum</i>	6,7
<i>Desulfobacter postgatei</i>	7,0
<i>Desulfotomaculum acetoxidans</i>	6,0 - 7,5
<i>Desulfotomaculum orientis</i>	7,0
<i>Desulfobacterium oleovorans</i>	7,0



Der optimale pH-Wert liegt nach bisherigem Erkenntnisstand bei allen sulfatreduzierenden Bakterien im Neutralbereich von 6,5 bis 8 (siehe Tab. 2.2-1) (Meulepas *et al.* 2009b).

- **Einfluss des Redoxpotentials**

Es gibt je nach verwertbaren Elektronenakzeptoren verschiedene Typen von Bakterien, wie z.B. Sauerstoff-, Nitrat-, Sulfatreduzierer etc. (siehe Tab. 2.2-2).

Die Redoxpotentiale geben Hinweise auf den mikrobiologischen Prozess und die jeweils dominierende Elektronenakzeptoren-Klasse. Starke Elektronenakzeptoren bzw. Prozesse, bei denen viel Energie frei wird (hohe Redoxpotentiale), dominieren zunächst lokal innerhalb der Schadstofffahne z.B. eines Grubenwasserleiters (EPA 2000). Dies bedeutet, dass sich jeweils Zonen mit den in einem bestimmten Bereich dominierenden Elektronenakzeptoren ausbilden. Diese Zonen weisen ein für die jeweiligen Elektronenakzeptoren typisches Redoxpotential auf.

**Tabelle 2.2-2:** Redoxpotentiale verschiedener mikrobieller Redoxreaktionen (Kümmel und Papp 1990; Köhler und Völsger 1998).

Prozess	Redoxpotential $E_h$ [V]	rH <sub>2</sub> -Bereich
Denitrifikation	0,4	10-30
Manganreduktion	0,3	15-25
Eisenreduktion	-0,1	15-25
Gärung	-0,15	10-15
Desulfurikation	-0,2	6-20
Methanogenese	-0,3	0-7

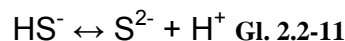
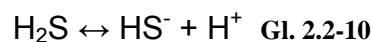
- **Nährstoffe**

Durch Desulfurikanten können verschiedene einfache niedermolekulare organische Verbindungen als Energie- und Kohlenstoffquelle verwertet werden. Das setzt im natürlichen Stoffkreislauf die Aufspaltung höhermolekularer Stoffe durch andere Organismen voraus (Hansen 1993; Widdel *et al.* 2007; Meulepas *et al.* 2009b; Meulepas *et al.* 2010). Als Substrate wurden in den Versuchen meist Lactat, Acetat, Propionat, Butyrat, Formiat, Methanol und Ethanol verwendet. Jedoch scheint keines dieser Substrate universell für alle Sulfatreduzierer geeignet zu sein (Schlegel 1992; Liamleam und Annachhatre 2007; Muyzer und Stams 2008). Zum Teil werden die Sub-

strate unvollständig oxidiert, so dass Acetat als Stoffwechselendprodukt verbleibt (Chang *et al.* 2000; Nagpal *et al.* 2000; Hallam *et al.* 2006; Muyzer und Stams 2008). In Bezug auf die Hauptnährelemente Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor geben Uhlmann und Nixdorf (2002) bzw. Preuß (2004) als durchschnittliche Zusammensetzung von Biomasse ein molares C:N:P-Verhältnis von 106:16:1 an. Während bei aeroben Mikroorganismen etwa 50% der organischen Nährstoffe in Biomasse umgewandelt werden können (Hartmann 1992), erreichen anaerobe Mikroorganismen nur ein Zehntel des Zellertrages der Aerobier.

- **Hemmung**

Durch verschiedene organische und anorganische Stoffe können toxische Wirkungen auf Mikroorganismen hervorgerufen werden (Hao 2000; Kaksonen und Puhakka 2007). Durch Schwefelverbindungen, organische Säuren, Salze und Schwermetalle können Blockierungen der Enzymsysteme oder die Denaturierung von Eiweißen hervorgerufen werden (Utgikar *et al.* 2002; Bhagat *et al.* 2004; Meulepas *et al.* 2010). Sulfid kann in der Lösung in Form von  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  und  $\text{S}^{2-}$  existieren. Diese unterliegen folgenden Dissoziationsgleichungen:



Diese Gleichungen hängen vom pH-Wert ab. In undissoziierter Form hat das  $\text{H}_2\text{S}$  den stärksten Einfluss auf Mikroorganismen, da nur dieser Form ein Durchdringen der Zellmembran möglich ist und damit in den Zellen verschiedene metabolische Prozesse geschädigt werden können (Okabe und Characklis 1992; Okabe *et al.* 1992; Kaksonen und Puhakka 2007)

Spurensalze, insbesondere einiger Schwermetalle, sind in geringen Konzentrationen als essentielle Nährelemente zum Bakterienwachstum notwendig (Postgate 1979). In sulfidhaltigen Wässern können die gelösten Schwermetalle in ungelöste Schwermetallsulfidformen überführt werden, deshalb kann es den Bakterien an Spurensalze fehlen (Van Germerden und De Wit 1986; Hao 2000). Außerdem kann ein feiner Metallsulfid-Niederschlag auf der Oberfläche oder den Zellwänden die Sulfatreduktionsaktivität verringern (Utgikar *et al.* 2002).

## **2.3 Biosorptions-Verfahren**

### **2.3.1 Schwermetallentfernung mit organischen Materialien**

Neben den genannten chemisch-physikalischen Methoden können auch Verfahren genutzt werden, die biologische Materialien verwenden, um Schwermetalle aus Abwasserströmen zu beseitigen. Biologische und chemische Verfahren können außerdem kombiniert werden, um eine optimale Reinigungsleistung zu erzielen.

Die Schwermetallentfernung aus wässrigen Lösungen mit Hilfe von biologischen Materialien kann in Biosorption und Bioakkumulation differenziert werden.

Unter Bioakkumulation wird die aktive Schwermetallaufnahme in die lebende Zelle verstanden, die mit einem Energieverbrauch für die Zelle verbunden ist. Die Schwermetalle können z.B. in Polyphosphatkörpern, in der Zellwand oder nach ausreichender Kontaktzeit auch im Zytoplasma gebunden werden. Es wird angenommen, dass der Mechanismus der Schwermetallaufnahme durch die Zellmembranen ähnlich verläuft wie die Aufnahme der essentiellen Elemente Natrium, Kalium und Magnesium (Wilke 2001; Kaksonen und Puhakka 2007; Meulepas *et al.* 2010).

Der sehr viel schnellere Prozess der Biosorption, auch als passive Akkumulation bezeichnet, beschreibt eine Vielzahl von physikalischen und chemischen Vorgängen am biologischen Material. Die Biosorption ist unabhängig vom Stoffwechsel des jeweiligen Organismus und beruht auf Fällung, Ionenaustausch und Adsorption (Meier *et al.* 2004).

Da für diesen Prozess inaktivierte Biomasse verwendet werden kann, lassen sich im Gegensatz zur Bioakkumulation höher konzentrierte Abwasserströme behandeln, die sonst toxisch für die lebende Zelle wären. Außerdem müssen die Abwasserströme weder Nährstoffe enthalten, noch muss der pH-Wert auf einem bestimmten Niveau gehalten werden. Zu dieser mehr oder minder ausgeprägten Bindung von Metallen sind viele Organismen befähigt, so z.B. Bakterien, Hefen, Pilze und Algen (Wilke 2001). Für die passive Bindung sind vor allem die funktionellen Gruppen der Zellwandbestandteile verantwortlich.

## 2.4 Pflanzenkläranlagen

### 2.4.1 Pflanzenkläranlagen – allgemeine Übersicht

Es ist schon lange bekannt, dass natürliche Feuchtgebiete eine Senke für Schwermetalle darstellen. Sobolewski (1996) berichtet über Fälle, in denen Feuchtgebiete enorme Mengen an Kupfer und Uran im Sediment angereichert hatten.

Pflanzenkläranlagen (*engl.* constructed wetlands) sind vom Menschen geschaffene Systeme, in denen die Behandlung von verschmutztem Wasser in natürlich vorkommenden oder künstlich angelegten Feuchtgebieten erfolgt. Sie werden vor allem in ehemaligen Bergbaugebieten der USA als naturnahe und kostengünstige Methode eingesetzt, um saure Grubenwasser (*engl.* acid mine drainage) zu neutralisieren und darin gelöste Schwermetalle aus der Wasserphase zu entfernen (Schötz und Pietsch 2002; Meier *et al.* 2004).

Die Vorteile von Pflanzenkläranlagen sind vor allem die niedrigen Konstruktions- und Betriebskosten. Deswegen bieten sie sich besonders für dezentral gelegene Regionen an, in denen das Wasser aufgrund mangelnder finanzieller und technischer Möglichkeiten bisher unbehandelt blieb. Es handelt sich außerdem um natürliche Verfahren, die sich gut in die Umgebung einpassen und Lebensraum für Pflanzen und Tiere bieten (Karathanasis und Thompson 1995; Sobolewski 1996; Skousen *et al.* 1998; Vymazal *et al.* 1998; Hellier 1999).

Hierin liegt auch eine wesentliche Kritik an Pflanzenklärsystemen begründet. Es gibt Bedenken, dass die in Sedimenten und Pflanzen akkumulierten Metalle in die Nahrungskette gelangen können und damit eine Gefährdung für die Umwelt darstellen. Weiterhin wird diskutiert, dass Pflanzenklärsysteme, wenn sie mit Metallen gesättigt sind, diese wieder freisetzen könnten. Obwohl die verschiedenen grundsätzlichen Mechanismen, die in Pflanzenkläranlagen und natürlichen Feuchtgebieten zur Entfernung der Schwermetalle aus dem Wasser führen können, im allgemeinen bekannt sind, handelt es sich doch um sehr komplexe Systeme, deren Funktionsweise bisher nicht vollständig geklärt werden konnte (Buddhawong *et al.* 2005). Es ist daher wichtig, die Vorgänge in Pflanzenkläranlagen detailliert zu untersuchen und die Langzeiteffekte zu studieren.

Die meisten Pflanzenkläranlagen stellen eine Weiterentwicklung so genannter "Landbehandlungsverfahren für Abwässer" dar. Bei diesen Landbehandlungsverfahren, der ältesten Klärtechnik überhaupt (Verregnung und Verrieselung von Abwäs-

sern auf landwirtschaftlichen Flächen), werden die Fähigkeiten der Pflanzen und vor allem des Bodens zur Eliminierung und Fixierung von Schadstoffen genutzt (Sobolewski 1996; Vymazal *et al.* 1998; Hellier 1999; Mierek-Adamska *et al.* 2009).

Im Unterschied zu Landbehandlungsverfahren werden bei Pflanzenkläranlagen keine terrestrischen Pflanzen sondern Sumpfpflanzen, auch Helophyten (*griech.* helos = Sumpf) genannt, genutzt. Helophyten können in dauernd wassergesättigtem Boden wurzeln und wachsen mit Halmen und Blättern über die Wasseroberfläche hinaus (Kalin und Smith 1997). Die Sauerstoffversorgung der Pflanzenteile unter der Wasseroberfläche erfolgt über das Aerenchym, eine Art Luftkanalsystem. Die Sauerstoffzufuhr erfolgt dabei durch verschiedene Mechanismen, vor allem durch Thermoosmose (Armstrong *et al.* 1990; Flessa 1991; Grosse und Frick 1999; Wiessner *et al.* 2006). Die Sauerstoffzufuhr ist nicht nur an die Photoperiode bzw. die lebenden grünen Sprossen gebunden, sondern auch tote Halme oder Halmstoppeln sind in der Lage, Sauerstoff in den Wurzelbereich zu transportieren. Dies geschieht hauptsächlich durch den durch die Wurzelatmung verursachten O<sub>2</sub>-Gradienten. Dieser passive O<sub>2</sub>-Transport hält die Leistungsfähigkeit einer Pflanzenkläranlage auch im Winter aufrecht (Brix und Schierup 1989; Armstrong *et al.* 1994; Sorrell 1999; Stottmeister *et al.* 2003; Wiessner *et al.* 2006).

Zur Bepflanzung werden verschiedene Sumpfpflanzen verwendet, so z.B. Rohrkolbengewächse (*Typha*), Großseggenarten (*Carex*), Flechtbinse (*Schoenoplectus lacustris*), Flatterbinse (*Juncus effusus*), Wasserschwertlilie (*Iris pseudacorus*), Kalmus (*Acorus calamus*) etc. Die häufigste zur Anwendung kommende Pflanze ist jedoch das Schilfrohr (*Phragmites australis*) (Stottmeister *et al.* 2003).

Der wirksame Raum in Pflanzenklärsystemen ist der Wurzelraum als der Lebensraum für die Mikroorganismen. Im Zusammenspiel von Pflanze, Boden und im Wurzelraum lebenden Mikroorganismen werden sowohl organische als auch anorganische Stoffe abgebaut/transformiert oder durch Bindung an den Bodenkörper aus dem Abwasser eliminiert (Sherwood *et al.* 1995; Cooper *et al.* 1996; Mierek-Adamska *et al.* 2009).

In einer Pflanzenkläranlage bilden sich aerobe und anaerobe Zonen aus, in denen Prozesse stattfinden, die auf ein Ineinandergreifen solcher anaerober und aerober Reaktionsräume angewiesen sind. Zum Beispiel werden mikrobielle Nitrifikation, Denitrifikation, Sulfidoxidation und dissimilatorische Sulfatreduktion gefördert (Sherwood *et al.* 1995; Cooper *et al.* 1996; Mierek-Adamska *et al.* 2009).

Es gibt verschiedene Typen von Pflanzenkläranlagen. Prinzipiell können sie in Systeme mit und ohne Bodenmatrix eingeteilt werden. Systeme ohne Bodenmatrix besitzen meist eine schwimmende Pflanzenmatte und werden auch hydroponische oder Teichsysteme genannt. Wenn eine Bodenmatrix vorhanden ist, kann diese entweder vom Wasserkörper überstaut sein (Surface-Flow System), oder die Wasseroberfläche befindet sich unterhalb der Oberfläche der Bodenmatrix (Subsurface-Flow System). Pflanzenkläranlagen werden weiterhin in vertikal und horizontal durchflossene Systeme unterschieden. Während in horizontal durchflossenen Systemen das Wasser meist kontinuierlich vom Zulauf zum Ablauf fließt und sich dabei aerobe, anaerobe und anoxische Zonen ausbilden, passiert das Wasser in vertikal durchflossenen Systemen diskontinuierlich von oben nach unten. Da es immer wieder Perioden mit ungesättigten Verhältnissen gibt, ist die Sauerstoffversorgung hier besser als in horizontal durchflossenen Systemen (Armstrong *et al.* 1990). Pflanzenkläranlagen werden bereits erfolgreich bei der Behandlung dezentraler Abwasserströme eingesetzt, z.B. für die Klärung kommunaler Abwässer im Stadtrandbereich oder im ländlichen Raum. Aber auch stark belastetes Abwasser aus Industrie und Gewerbe, Silosickerwasser aus der Landwirtschaft, Sickerwasser aus Hausmülldeponien oder andere stark verschmutzte Abwässer können bei Anpassung der Pflanzenkläranlage an die Schadstofffracht gereinigt werden (Bahlo und Wach 1992; Pietsch und Schötz 2004). Im folgenden soll der Einsatz von Pflanzenkläranlagen zur Behandlung speziell schwermetallbelasteter saurer Grubenwässer erläutert werden.

#### **2.4.2 Mechanismen der Schwermetallentfernung in Pflanzenkläranlagen**

##### **Allgemeines**

In Tab. 2.4-1 sind die wichtigsten in Pflanzenkläranlagen relevanten Mechanismen zur Entfernung von Schadstoffen aus dem Abwasser dargestellt.

In Pflanzenkläranlagen finden physikalische, chemische, biologische und biochemische Prozesse statt, die zur Neutralisation und Entfernung der Schwermetalle aus der Wasserphase beitragen. Durch Sedimentation und Adsorption an der Bodenmatrix werden die Metalle letztlich aus der Wasserphase entfernt. Mikroorganismen assimilieren und metabolisieren Metalle und Pflanzen können Metalle ebenfalls aufnehmen und metabolisieren.

**Tabelle 2.4-1:** Wichtigste Schadstoffentfernungsmechanismen in Pflanzenkläranlagen (nach (WRc/SevernTrent 1996))

Abwasserbestandteil	Mechanismen der Entfernung
Schwebstoffe	Sedimentation Filtration
Gelöste organische Stoffe	Aerober mikrobieller Abbau Anaerober mikrobieller Abbau
Stickstoff	mikrobielle Ammonifikation, Nitrifikation und Denitrifikation Aufnahme in die Pflanzen Adsorption an Bodenmatrix Ammoniak-Verflüchtigung
Phosphor	Adsorption an Bodenmatrix Aufnahme in die Pflanzen
Metalle	Adsorption und Ionenaustausch Komplexbildung Ausfällung (als Sulfid, Carbonat, Hydroxid) Aufnahme in die Pflanzen Mikrobielle Oxidation/Reduktion

Das Verhalten der Metalle wird stark von den physikalischen und chemischen Bedingungen in den Pflanzenklärsystemen beeinflusst. Pflanzen wirken auf diese Bedingungen, indem sie Sauerstoff und organisches Material in das System einbringen und den pH-Wert abpuffern (Vymazal *et al.* 1998; Stottmeister *et al.* 2003; Schöpke 2005; Schöpke *et al.* 2006).

Die verschiedenen Mechanismen, welche die Metallentfernung bestimmen, sind Sedimentation, Adsorption, Ausfällung und Mitausfällung, Komplexbildung sowie mikrobielle Aktivität und pflanzliche Aufnahme (Cooper *et al.* 1996; Rose und Ghazi 1997; Bridge und Johnson 2000; Nyquist und Greger 2009).

### **Sedimentation**

Schwebstoffe im Abwasser, wie z.B. Tonpartikel und organische Materialien, können sich zu Flocken aggregieren und sedimentieren, wenn sie eine gewisse Größe erreicht haben. An diesen Flocken können Metalle adsorbiert werden und dann mit se-

dimentieren. Höhere pH-Werte, Turbulenzen und höhere Konzentrationen der Schwebstoffe intensivieren die Flockenbildung und die darauf folgende Sedimentation.

### **Adsorption und Ionenaustausch**

Adsorption ist die Anlagerung von Feststoffen und ungelösten Substanzen an Oberflächen, z.B. von Pflanzen, Schwebstoffen oder der Bodenmatrix. Auf die zumeist positiv geladenen Metallkationen wirken elektrostatische Anziehungskräfte, die sie in Richtung negativ geladener Austauscherflächen bewegen (WRc/SevernTrent 1996; Meier *et al.* 2004). Oft ist Adsorption mit einer Ionenaustauschreaktion verbunden, in der Metallionen an geladenen Flächen gebunden werden, wobei meist  $H^+$ -Ionen im Austausch freigesetzt werden (Eger 1994; Fongsatitkul *et al.* 2009). Dieser Prozess wird im Ionenaustausch technisch genutzt.

Die Ionenaustauschkapazität, d.h. die Fähigkeit eines Materials z.B. Metalle zu binden, ist abhängig von der Austauscherfläche und der spezifischen Anzahl der funktionellen Gruppen bzw. von den Eigenschaften der Metallionen, wie z.B. Ladung, Radius, Hydratationsgrad und Konzentration. Organische Substanzen, z.B. Humine, sind reich an Austauscherflächen mit Carboxylgruppen und daher in der Lage, große Mengen an Metallen zu binden. Ein tonreicher Boden besitzt eine sehr große spezifische Oberfläche und damit auch eine hohe Austauscherkapazität. Grober Kies dagegen ist schneller mit Metallionen gesättigt. Die Anwendung eines feinkörnigen Bodenmaterials mit hoher Austauscherkapazität würde jedoch die hydraulische Leitfähigkeit der Pflanzenkläranlagen vermindern. Es muss daher ein Kompromiss gefunden werden, der eine hohe Adsorptionsfähigkeit und gleichzeitig eine gute hydraulische Leitfähigkeit erlaubt.

Einen Einfluss auf die Adsorption haben außerdem physiko-chemische Bedingungen wie pH-Wert und Redoxpotential. In oxidierten Bereichen, z.B. in der Rhizosphäre, werden zudem Oxidhydroxide von  $Fe^{3+}$  und  $Mn^{2+}$  gebildet, welche auch als Adsorptionsflächen für andere Schwermetalle dienen (Matagi *et al.* 1998; Faulwetter *et al.* 2009).

### **Ausfällung und Mitfällung**

Im Wasser gelöste Metalle können in einen ungelösten Zustand gebracht werden, so dass sie ausfallen. Die Bildung unlöslicher Schwermetallniederschläge reduziert die



Bioverfügbarkeit von Metallen. Die Ausfällung hängt unter anderem vom Löslichkeitsprodukt der jeweiligen Metallverbindung, vom pH-Wert und Redoxpotential des Wassers und von der Konzentration der Metalle im Abwasser ab (Kaksonen und Puhakka 2007; Faulwetter *et al.* 2009).

Viele Schwermetalle werden mit steigendem pH-Wert als Hydroxide, aber auch als Carbonate oder Sulfide ausgefällt (Caraballo *et al.* 2009; Caraballo *et al.* 2009a). Die Schwermetallsulfide entstehen insbesondere unter reduzierten Bedingungen, wenn genügend Sulfid zur Verfügung steht (Faulwetter *et al.* 2009; Meulepas *et al.* 2010).

Ein Spezialfall der Fällung ist die Mitfällung (Copräzipitation). Davon spricht man, wenn Schwermetalle, deren Löslichkeitsprodukt noch nicht überschritten ist, in ausfallende Kristalle eingebaut werden. Schwermetalle können beispielsweise mit Fe-, Mn- und Al-Hydroxiden mitgefällt werden (Bridge und Johnson 2000; Caraballo *et al.* 2009; Caraballo *et al.* 2009a).

### **Komplexbildung**

Komplexbildung ist eine Reaktion, bei der Metallionen eine Bindung mit Liganden eingehen. In Pflanzenklärsystemen sind Liganden meist mehr zahnige organische Moleküle wie z.B. Huminstoffe sowie niedermolekulare organische Stoffe. Sie binden die Metalle durch ihre funktionellen Gruppen, wie Carboxyl ( $-\text{COOH}$ ), Carbonyl ( $=\text{CO}$ ) und phenolische Hydroxyle (Fu *et al.* 2006; Mierek-Adamska *et al.* 2009). Die Bindung zwischen Metallion und organischen Liganden kann dabei durch elektrostatische Kräfte und/oder durch kovalente Bindungen mit gemeinsamen Elektronenpaaren zwischen Metall- und O- oder N-Atomen erfolgen. Die Löslichkeit der metallorganischen Komplexe wird entscheidend vom Molverhältnis zwischen Komplexbildner und Metall in der Verbindung bestimmt. Mit zunehmendem Metallangebot wird das Verhältnis enger, immer schwerer lösliche Komplexe entstehen. Mit steigendem pH-Wert werden zunehmend metallorganische Komplexe mit weitem Molverhältnis gebildet, sodass deren Löslichkeit zunimmt. Redoxbedingungen beeinflussen ebenfalls den Prozess der Komplexbildung.

### **Oxidation und Reduktion**

Bedingt durch die Komplexität der Redoxbedingungen in der Bodenmatrix von Pflanzenklärsystemen laufen hier verschiedene von Mikroorganismen katalysierte Reaktionen ab. Die Redoxstufe der Metalle ist ein wichtiger Parameter, da sie wesentlich

deren Eigenschaften, wie z.B. Toxizität oder Adsorptionsverhalten beeinflusst. Sie ist abhängig von den Redoxbedingungen im System, d.h. ob oxische oder anoxische Bedingungen vorherrschen.

Die Möglichkeit von Helophyten, ihre Wurzeln im anaeroben Milieu mit Sauerstoff zu versorgen, führt zu einem der wichtigsten Charakterzüge von Pflanzenkläranlagen, der Ausprägung eines mosaikartigen Redox-Mikrogradientensystems im Wurzelraum. Dieses Mikrogradientensystem kann eine Stärke von 1 - 4 mm in unmittelbarer Wurzeloberflächennähe einnehmen (Stottmeister *et al.* 2003). Der dort stattfindende Sauerstoffeintrag kann bei Schilf bis zu 5 g/m<sup>2</sup>d im Jahresdurchschnitt betragen (Brix *et al.* 1996). Dies entspricht ca. 15 Litern Luft. Damit einhergehend wird eine oxidative Schutzschicht auf der Wurzeloberfläche gebildet, die die Wurzelzellen gegen toxische Substanzen wie Schwermetalle und vor dem reduzierenden Milieu schützt. So können beispielsweise Schwermetalle und Schwefelwasserstoff schon vor dem Kontakt mit dem Wurzelsystem oxidiert werden. Weiterhin kommt es im nahen Einflussbereich der Wurzel zu Änderungen der Mikroorganismenzönose, dem so genannten Rhizosphäreneffekt. Im Vergleich zu einem nicht durchwurzelteten Boden ist die Zahl und die Vielfalt der Bakterien im Wurzelbereich erhöht (Wissing und Hoffmann 2002). Durch das gleichzeitige Vorhandensein direkt aneinander grenzender aerober und anaerober Reaktionszonen ist auch der Ablauf gegensätzlicher Prozesse in unmittelbarer räumlicher und zeitlicher Nähe möglich. Dabei bildet der gesamte Bodenfilter ein mosaikartiges Multigradientensystem aus. So kann beispielsweise Sulfat mittels abgestorbenen organischen Materials in den anaeroben, von den Wurzeln entfernten Zonen zu Sulfid reduziert werden. Der dabei entstehende Schwefelwasserstoff kann dann aber auch wieder teilweise in den wurzelnahen aeroben Zonen reoxidiert werden. Parallel dazu können in mit sauren Grubenwässern beaufschlagten Pflanzenkläranlagen gegensätzliche Redoxvorgänge zwischen Eisen(III) und Eisen(II) ablaufen (Buddhawong *et al.* 2005).

Der Gasfluss durch das Leitgewebe der Helophyten wird durch diffusive und/oder konvektive Prozesse bewirkt, die einen Überdruck in den Blättern und einen Unterdruck im sauerstoffzehrenden Wurzelbereich erzeugen (Grosse und Frick 1999). Der Überdruck in den Blattbereichen wird dabei meistens durch Thermoosmose erzeugt. Durch die Spaltöffnungen junger Blätter tritt Sauerstoff ein, expandiert in der wärmeren Umgebung und kann das Blattinnere nicht auf dem gleichen Weg verlassen. Er wird durch das Aerenchym in ältere Blätter mit größeren Spaltöffnungen oder in die

Wurzeln transportiert und dort verbraucht bzw. freigesetzt (Stottmeister *et al.* 2003). Außerhalb der Vegetationsperiode sorgt das so genannte Venturi-Prinzip für Belüftung. Durch das Überstreichen hoher abgebrochener Halme vom Wind wird in ihrem Inneren ein Unterdruck erzeugt, der durch das Eintreten von Luft durch niedrigere Halme ausgeglichen wird (Armstrong *et al.* 1996). So gelangt ebenfalls Sauerstoff in die Rhizosphäre.

Da nicht der gesamte Sauerstoff in der Wurzelzone von der Pflanze selbst verbraucht wird, steht ein Teil davon auch für mikrobielle Prozesse zur Verfügung (Sherwood *et al.* 1995). Es liegt eine Mosaikstruktur von oxischen Zonen an den Wurzeloberflächen und anoxischen Zonen in wurzelfernen Bereichen vor, wodurch das Abbaupotential des Systems außerordentlich erhöht wird (Cooper *et al.* 1996).

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Wasserpflanzen ist der Eintrag von Kohlenstoffverbindungen in die Rhizosphäre (Rhizodeposition). Rhizodepositionsprodukte sind neben toter Pflanzenmaterie vor allem von den Wurzeln sekretierte organische Substanzen (Exsudate). 7 bis 40 % des von der Pflanze assimilierten Kohlenstoffs wird auf diese Weise ausgeschieden (Moormann *et al.* 2002). Rhizodepositionsprodukte (z.B. organische Säuren) dienen der Pflanze zur Mobilisierung von Nährstoffen, hemmen teilweise das Wachstum anderer Pflanzen und rufen die so genannten Rhizosphäreneffekte hervor. Darunter versteht man die Einwirkung von Exsudaten auf Qualität und Quantität des mikrobiellen Konsortiums.

Das mikrobielle Wachstum im Wurzelraum wird durch Exsudation von Substraten wie Zuckern, Aminosäuren und Vitaminen stimuliert (Stottmeister *et al.* 2003). Funktion und Wirkung dieser Wurzelexsudate sind nur ansatzweise erforscht. Es ist denkbar, dass sie als organische Kohlenstoffquelle, beispielsweise bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion, dienen können, bei der Sulfid und Kohlendioxid entstehen (Kaksonen und Puhakka 2007; Faulwetter *et al.* 2009; Meulepas *et al.* 2010).

Die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  unter anaeroben Bedingungen, bzw. die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  und anschließende Fällung als Eisenoxidhydrat unter aeroben Bedingungen sind typische Reaktionen in Pflanzenklärsystemen (Kadlec und Knight 1995; Cooper *et al.* 1996; Bridge und Johnson 2000).

Unter aeroben Bedingungen sind einige Mikroorganismen beispielsweise in der Lage, Metallsulfide zu oxidieren, wodurch die Metalle wieder freigesetzt werden. Unter reduzierten Bedingungen dagegen können Metalle durch von den sulfatreduzierenden Bakterien gebildete  $\text{H}_2\text{S}$  als Sulfide gefällt werden. Chrom(VI) muss zu Chrom-

(III) reduziert werden, bevor es als Hydroxid ausfallen kann. Diese Reaktion kann ebenfalls im Wurzelraum von Pflanzenkläranlagen durch Mikroorganismen bewirkt werden.

### **Aufnahme durch die Pflanzen**

Pflanzen sind in der Lage Metalle direkt aufzunehmen. Die dafür verantwortlichen Mechanismen können folgendermaßen vereinfacht zusammengefasst werden:

- Die Ionen dringen vor allem durch Kationenaustausch in die periphere Region des "Apparent Free Space" vor. Hierbei handelt es sich um einen passiven, nicht selektiven Mechanismus. Dieser Teil des Gewebes, der frei zugänglich für diffundierende Solute ist, besteht aus dem "Water Free Space" und dem "Donnan Free Space", wo die Metalle letztlich an dissoziierten Carboxylgruppen der aus Zellulose, Pektinen und Hemizellulose aufgebauten Zellwände und an negativ geladenen Gruppen von Proteinen und Phosphatiden an der Außenseite des angrenzenden Plasmalemmas unspezifisch adsorbiert werden (Page *et al.* 2006; Nouri *et al.* 2009).

- Die eigentliche Ionenaufnahme ist ein aktiver und hoch selektiver Prozess. Dieser Transportvorgang findet unter Energieverbrauch beim Übergang vom Apoplasten zum Symplasten statt (Page *et al.* 2006).

- Metalle und andere aufgenommene Substanzen können von Zelle zu Zelle transportiert werden und von den Wurzeln in die Sprossachse und Blätter gelangen (Czihak *et al.* 1990; Matagi *et al.* 1998; Nouri *et al.* 2009).

Obwohl die elementaren Abläufe bei der Schwermetallaufnahme für alle Pflanzen prinzipiell identisch sind, lassen sich signifikante Unterschiede bezüglich ihrer Intensität nachweisen. Grund dafür ist zum einen das arten- und sortenabhängige Aufnahme- und Translokationsvermögen, das auf einen genetisch bedingt divergierenden Wurzelhabitus, einen individuellen Wurzelstoffwechsel sowie auf eine differente Wurzelsorptionskapazität zurückgeführt wird (Berrow und Burridge 1991; Ye *et al.* 1994; Nouri *et al.* 2009).

Wachstumshemmung, Chlorosen und Absterbeerscheinungen sind sichtbarer Ausdruck einer Toxizität. Einige Makrophyten können hohe Metallkonzentrationen in ihrer Biomasse tolerieren, ohne dass Wachstumsstörungen auftreten. *Typha*- und *Schoenoplectus*-Arten erwiesen sich beispielsweise toleranter als andere Spezies (Dunbabin und Bowmer 1992). Außerdem wurden die Metallkonzentrationen stets in folgen-

der Reihenfolge in den Pflanzen gefunden: Wurzel > Rhizome > nicht grüne Blätter > grüne Blätter.

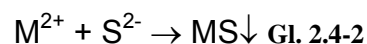
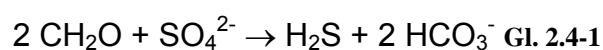
Die Fähigkeit aquatischer Pflanzen, Metalle aufzunehmen und damit das Abwasser direkt zu reinigen, wird häufig überschätzt. Die direkte Aufnahme durch Pflanzen spielt für die Metallentfernung in Pflanzenkläranlagen in der Regel eine geringe Rolle. Die Makrophyten bieten jedoch Oberfläche und insbesondere optimale Bedingungen für mikrobielles Wachstum und Filtration.

### **Mikrobielle Prozesse**

Mikroorganismen beseitigen Metalle auf direkte und indirekte Weise aus dem Abwasser. Es gibt zwei wesentliche Mechanismen, die bei der direkten Schwermetallentfernung wirken. Zum einen nehmen Mikroorganismen stoffwechselbedingt Metalle, die sie als Mikronährstoffe benötigen, in die Zellen auf. Zum anderen werden Metalle durch passive Biosorption an geladene extrazelluläre Materialien oder die Zellwand adsorbiert (Matagi *et al.* 1998). Dieser Prozess ist nicht an die lebende Zelle gebunden.

Weit wichtiger wirken die Mikroorganismen jedoch indirekt bei der Schwermetallentfernung aus dem Abwasser. Viele der bereits genannten Prozesse, wie z.B. Ausfällung, werden wesentlich von Mikroorganismen beeinflusst, indem diese den für die Sulfidausfällung benötigten Schwefelwasserstoff produzieren. Weiterhin sind Mikroorganismen in der Lage, durch Biotransformation die Oxidation bzw. Reduktion von Metallen zu bewirken.

In anaeroben Zonen, wo sulfatreduzierende Bakterien Sulfid produzieren, werden schwer lösliche Metallsulfide gebildet. Die grundsätzlich stattfindenden Reaktionen sind folgende:



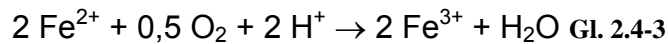
$\text{M}^{2+}$  steht für ein divalentes Schwermetallion wie z.B.  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Zn}^{2+}$  (Webb *et al.* 1998).

Bedingungen für das Ablaufen der Sulfatreduktion sind eine ausreichende Menge an Sulfat, eine für die Bakterien verwertbare Kohlenstoffquelle im Abwasser und niedrige Redoxpotentiale.

Eine Reihe von Bakterien (z.B. *Pseudomonas*-, *Alcaligenes*- und *Enterobacter*-Arten)

können toxisches Chromat zu dem weniger giftigen dreiwertigen Chrom reduzieren. Es entsteht schwer lösliches Chrom(III)-hydroxid, welches ausfällt.

In aeroben Zonen sind z.B. metalloxidierende Bakterien, wie *Thiobacillus ferrooxidans*, zu finden, die beispielsweise  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidieren, welches anschließend ausfallen kann. Folgende Gleichung stellt diesen Prozess dar:



Je nach Redoxbedingungen, Angebot an Kohlenstoffquellen und anderen Substanzen, wie Sulfat, finden verschiedene mikrobielle Prozesse statt, die Einfluss auf die Metalle in Pflanzenkläranlagen haben.

### **Einflüsse physiko-chemischer Parameter**

Die Verteilung der Metalle zwischen Sediment und Lösung ist gegenüber Veränderungen der physiko-chemischen Bedingungen sehr empfindlich. Die potentielle Bioverfügbarkeit und damit Toxizität wird durch die folgenden Parameter erhöht:

- Acidität: verstärkt das in Lösung gehen von Metallhydroxiden und Carbonaten und verstärkt die Konkurrenz um die Austauschflächen.
- Hoher Salzgehalt: verstärkt die Konkurrenz um Oberflächenbindung, insbesondere von Natrium-, Calcium- und Magnesiumionen.
- Hohe Konzentration natürlicher oder synthetischer organischer Komplexbildner: verstärkt die Bildung löslicher Komplexe mit Metallen, die sonst an Feststoffpartikeln adsorbiert werden würden.

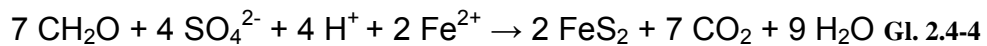
Allgemein kann gesagt werden, dass lösliche Metallspezies in Abwässern dominieren, welche sauer sind, wenig gelöste Feststoffe und niedrige Konzentrationen an gelösten organischen Kohlenstoff enthalten, sowie in Sedimenten, die sauer und reduziert sind. Metallspezies, die weniger löslich sind, dominieren in neutralen bis basischen oxidierten Sedimenten.

Ausnahmen bilden die Metallsulfide, die unter stark reduzierten Bedingungen ausgefällt werden (Dunbabin und Bowmer 1992).

### **2.4.3 Behandlung saurer Grubenwässer in Pflanzenklärsystemen**

Natürliche und Constructed Wetlands (siehe Abb. 2.4-1) zur Behandlung saurer Grubenwässer basieren im Wesentlichen auf der mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion (siehe Gl. 2.4-4), die durch den pflanzlichen Kohlenstoffeintrag in den Bo-

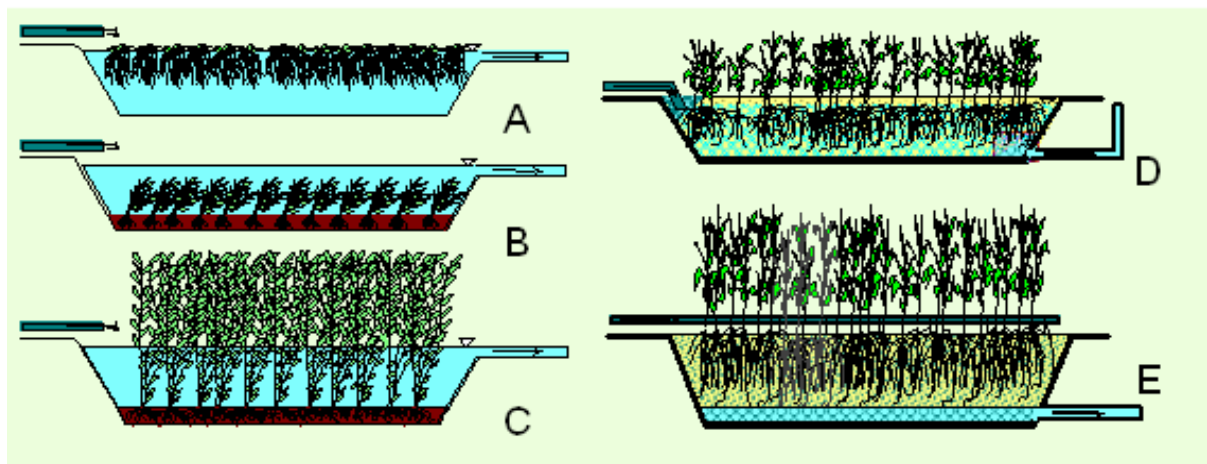
denkörper stimuliert wird (Kosolapov *et al.* 2004; Gagnon *et al.* 2007):



Folglich besteht die Hauptstrategie der Prozessintensivierung in der Stimulierung der bakteriellen dissimilatorischen Sulfatreduktion durch verschiedene Maßnahmen.

Trotz der Vielfalt der bisherigen Untersuchungen zur Behandlung saurer Grubenwässer sind wissenschaftlich begründete Dimensionierungsansätze für Praxisanlagen bisher noch selten (Deneke und Nixdorf 2002; Pietsch und Schötz 2004; Kuschik *et al.* 2006; Wiessner *et al.* 2006a). Künstlich angelegte "Wetlands" mit verschiedenen zusätzlichen organischen Materialien (z.B. Sphagnummoosen, Stroh, Sägemehl) zur Stimulation der dissimilatorischen Sulfatreduktion werden seit den 80er Jahren in Nordamerika als relativ kostengünstige Alternative zur Behandlung von Sauerwässern eingesetzt (Karathanasis und Thompson 1995; Sobolewski 1996; Vymazal *et al.* 1998; Hellier 1999).

Als problematisch bei der Nutzung natürlicher und der Installation künstlicher "Wetlands" ist der hohe Flächenbedarf einzustufen. Die Wetlands müssen so ausgelegt werden, dass die zuströmende Säurefracht über lange Zeit in einem „subsurface flow system“ z.B. durch mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion neutralisiert werden kann. Pflanzenklärsysteme können grundsätzlich in die in Abb. 2.4-1 dargestellten Verfahrensvarianten eingeteilt werden. Folgende Systeme sind besonders von Interesse:



- A: Teich mit Schwimmpflanzen
- B: Teich mit submersen Wasserpflanzen
- C: Teich mit emersen Wasserpflanzen

- D: Constructed wetland, horizontal durchströmt
- E: Constructed wetland, vertikal durchströmt

Abb. 2.4-1: Constructed Wetland-Varianten zur Behandlung von Abwässern (Wissing 1995)

Im **subsurface flow wetland (SSF)** fließt das zu behandelnde Wasser unterhalb der Bodenoberfläche (siehe Abb. 2.4-1: D und E). Hier reichen die Wurzeln bis zur wassergesättigten Zone bzw. Wasser steigt kapillar auf, wenn dem Bodenkörper durch Evapotranspiration Wasser entzogen wird. Diese Bewegung wird bedingt durch die Wasserleitfähigkeit und die Porengrößenverteilung des ungesättigten Bodens. Der Luftzutritt über die bewachsene Bodenoberfläche in den Bodenkörper hinein ist limitiert, so dass abgesehen von der Wurzeloberfläche der Helophyten anaerobe Verhältnisse vorherrschen, unter denen die mikrobielle Sulfatreduktion stattfinden kann.

Bei subsurface-flow Systemen ist die Bedeutung der im Boden wurzelnden Pflanzen hinsichtlich der Wirkung auf dessen hydraulischen Leitfähigkeit ( $K_f$ -Wert) noch nicht eindeutig geklärt. Früher wurde angenommen, dass eine Durchwurzelung den Boden auflockert und somit der  $K_f$ -Wert mit der Zeit ansteigt. Diese Annahme konnte in der Praxis bisher nicht bestätigt werden. Folglich werden heute als Bodenmaterial für Pflanzenkläranlagen keine bindigen Materialien verwendet. Bei der Behandlung saurer Grubenwässer ist bisher unklar, inwieweit durch Metallsulfid-Fällungen das Bodenvolumen sinkt und damit bei diesem System der  $K_f$ -Wert abnimmt („clogging“) (Kadlec und Knight 1995; Garcia *et al.* 2003; Headley *et al.* 2005).

Im **Teichsystem mit schwimmender Pflanzenmatte (HP)** als Sonderfall von Teichen bzw. Subsurface-flow Wetlands fließt das Wasser unterhalb der auf der Wasseroberfläche schwimmenden Pflanzen bzw. oberhalb des Gewässergrundes (siehe Abb. 2.4-1: A) (Kalin und Smith 1997; Vymazal 2007). Gegenüber den surface flow Systemen ist der für Anaerobprozesse nachteilige Luftsauerstoffzutritt wesentlich limitiert. Hydraulische Probleme ("clogging"-Effekte) der Bodenmatrix durch Sulfidfällung, wie sie bei subsurface flow wetland-Systemen auftreten können, sind nicht zu erwarten. Rhizodepositionsprodukte der Helophyten dienen als C- und Energiequelle für die mikrobiellen Anaerobprozesse. Zur Prozessintensivierung ist die Zugabe von zusätzlichen C-Quellen (Abfallstoffe) bei dieser Technologievariante leicht realisierbar. Um Windversatz der Pflanzenmatten zu vermeiden, sind diese durch ein Verankerungssystem zu fixieren.

Im **surface flow-System (SF)** fließt das zu reinigende Wasser oberhalb des durchwurzelten Bodenkörpers (siehe Abb. 2.4-1: B und C). Bei dieser Verfahrensvariante wird der Boden überflutet und die Pflanzen wurzeln im wassergesättigten Boden. In diesem System gibt es zwar keine hydraulischen Strömungsprobleme und es ist ein



weitgehend ungehinderter Luftsauerstoffeintrag in das Wasser gegeben, jedoch ist dieses System weniger für die optimale Entwicklung mikrobieller Anaerobprozesse geeignet.

Alle Systeme beruhen auf der Realisierung von Anaerobzonen, in denen die dissimilatorische mikrobiologische Sulfatreduktion zu  $H_2S$  ermöglicht wird, so dass infolge dessen Schwermetallsulfide (z.B.  $FeS$ ) ausfallen. Die Pflanzen wirken hier als Lieferanten von Reduktionsäquivalenten, die sie in Form von Rhizodepositionsprodukten in die Rhizosphäre abgeben. In einer komplexen Abfolge von Hydrolyseschritten bzw. Gärungen entstehen aus den Rhizodepositionsprodukten für die Sulfatreduzierer direkt verwertbare C-Substrate. Neben diesem Eintrag von Reduktionsäquivalenten wirken die zum Einsatz kommenden Sumpfpflanzen durch ihren über das Luftleitgewebe (Aerenchym) erfolgenden Sauerstoffeintrag in die Rhizosphäre auch in die entgegengesetzte Richtung (Eintrag von Oxidationsäquivalenten) (Wiessner *et al.* 2006a; Faulwetter *et al.* 2009). Somit bauen sich in Abhängigkeit von der Entfernung zur Helophytenwurzeloberfläche und der Technologievariante Redoxgradienten auf, die zu charakterisieren und zu optimieren sind.

Als weitere Neutralisationsmethode ist der Einsatz von reaktiven Barrieren in Grundwasserleitern bekannt (Benner *et al.* 1997; Benner *et al.* 1999). Als reaktive Materialien kommen kohlenstoffliefernde Substanzen (Holzabfälle, Torf etc.) zum Einsatz, an denen sich vermehrt sulfatreduzierende Bakterien ansiedeln. Diese Bakterien reduzieren mit Hilfe der organischen Verbindungen das Sulfat zu Sulfid, das durch Metallionen (wie z.B.  $Fe$ ) gebunden wird. Die Reaktionsprodukte werden in der reaktiven Barriere fixiert. Eine Zonierung der reaktiven Barriere (z.B. durch eine vorgeschaltete Pufferung des zuströmenden Wassers mittels Kalk) bietet sich ebenfalls an (Kleinmann *et al.* 1998).

### **Entfernungsraten von Zink und Eisen in Pflanzenkläranlagen**

Die Metallentfernung in Pflanzenkläranlagen ist stark von den zulaufenden Frachten und den Konzentrationen abhängig. Daher sind Angaben zur durchschnittlichen prozentualen Metallentfernung wenig aussagekräftig, wenn sie nicht im Zusammenhang mit den Konzentrationen im Wasser und den entsprechenden hydraulischen Frachten betrachtet werden.

## Zink

In Gewässern tritt Zink hauptsächlich als zweiwertiges  $\text{Zn}^{2+}$  auf. Im sauren bis neutralen pH-Bereich dominieren die hydratisierten Kationen: bei höheren pH-Werten gewinnen neutrale Carbonat- und Hydroxokomplexe ( $\text{ZnCO}_3^0$ ,  $\text{Zn(OH)}_2^0$ ) an Bedeutung. Zinksulfid ist sehr schwer löslich; diese Form dient als Senke für Zink in aquatischen Systemen (Worch 1997; Cheong *et al.* 1998; Fongsatitkul *et al.* 2009).

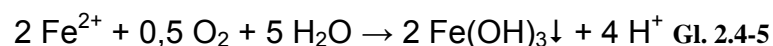
In unbelasteten natürlichen Gewässern betragen die Zinkionenkonzentrationen  $<10 \mu\text{g l}^{-1}$ . Höhere Konzentrationen sind auf die Einleitung von Abwässern z.B. aus Beizereien, Galvanisierbetrieben und Zinkbergwerken zurückzuführen. Der Richtwert für Trinkwasser beträgt 5 mg/l.

Hohe Zinkkonzentrationen treten oft in Verbindung mit sauren Abwässern auf, wie zum Beispiel in Grubenwässern. In solchen Wässern kommt Zink als gelöstes  $\text{Zn}^{2+}$  vor, dass relativ einfach durch Zugabe einer Base in Hydroxidform oder durch Sulfat-reduktion in Sulfidform gebracht werden kann (Nuttal und Younger 2000). Beide Formen fallen als Niederschläge aus und werden so dem Wasser entzogen. Zink wird außerdem an Tonteilchen, Metalloxiden (Fe und Mn) und organischen Materialien adsorbiert. Die Adsorptionsneigung steigt mit dem pH-Wert des Abwassers.

Die Zinkkonzentration in Pflanzen unbelasteter Feuchtgebiete beträgt zwischen 10 und  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  Trockengewicht. Es wurden aber auch schon Konzentrationen von  $341 \text{ mg kg}^{-1}$  in den Wurzeln von *Typha latifolia* in der Nähe einer Blei-Zink-Mine gemessen. Es wird in der Literatur von Entfernungsraten zwischen 0,055 und  $111,5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  berichtet. Der Hauptanteil war dabei im Boden (80%) und in den feinen Wurzeln (17%) zu finden (Kadlec und Knight 1995; Page *et al.* 2006; Nouri *et al.* 2009).

## Eisen

In natürlichen anaeroben Wässern tritt Eisen gelöst als hydratisiertes  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion auf. Bei Vorhandensein von Sauerstoff wird es zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert. Bei höheren pH-Werten hydrolysiert  $\text{Fe}^{3+}$  bis es schließlich schwer lösliches Eisen(III)-hydroxid bildet und ausfällt.  $\text{Fe(OH)}_3$  ist eine vereinfachte Bezeichnung dieser Fällungsprodukte. Die Benennung Eisenoxidhydrat wird dem heterogenen Charakter der verschiedenen Zusammensetzungen eher gerecht. Folgende Reaktion stellt den Prozess der Oxidation und Hydrolyse dar (Cooper *et al.* 1996; Rose und Ghazi 1997; Worch 1997; Bridge und Johnson 2000):



In Oberflächenwässern liegen kaum gelöste Eisenionen vor, da  $\text{Fe}^{2+}$  durch den vorhandenen Sauerstoff oxidiert und  $\text{Fe}^{3+}$  als Oxidhydrat ausgefällt wird. Komplexbildner, wie z.B. Huminstoffe, können jedoch die Oxidationsstufe +2 stabilisieren.

Die oxidative Verwitterung von Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) durch Kontakt mit Luft kann zu Eisenfreisetzungen und gleichzeitiger Absenkung des pH-Wertes führen. Grubenwässer sind daher oft sehr sauer und enthalten hohe Eisenkonzentrationen.

In aquatischen Systemen, wie Pflanzenkläranlagen, finden Oxidation und Reduktion des Eisens in Abhängigkeit vom Redoxpotential relativ einfach statt.  $\text{Fe}^{3+}$  ist die dominante Form unter oxidierten Bedingungen, während  $\text{Fe}^{2+}$  unter reduzierten Bedingungen dominiert. Da  $\text{Fe}^{2+}$  löslicher ist als die oxidierte Form, wird unter anaeroben Bedingungen Eisen gelöst und freigesetzt. Allerdings wird durch die Bildung von sehr schwer löslichem Eisensulfid unter reduzierten Bedingungen (bei bakterieller Sulfatreduktion) Eisen auch festgelegt.

So genannte Eisenbakterien sind in der Lage  $\text{Fe}^{2+}$  zu oxidieren und damit Eisenoxidhydrat zu bilden, welches als rotbraunes „Eisnocker“ sichtbar wird. Eisenoxidhydratniederschläge lagern sich häufig an Wurzeln und anderen Pflanzenteilen ab und haben eine hohe Adsorptionsfähigkeit für andere Metalle wie z.B. Zink (Otte *et al.* 1995; Nuttal und Younger 2000; Nouri *et al.* 2009).

In aquatischen Pflanzen können die Eisenkonzentrationen etwa  $5000 \text{ mg kg}^{-1}$  Trockengewicht betragen (Kadlec und Knight 1995; Page *et al.* 2006; Nouri *et al.* 2009). Eisen wird außerdem über Kationenaustausch in Pflanzenklärsystemen zurückgehalten sowie auch organisch gebunden. Nach einer Studie von Wieder (1989) und Wieder *et al.* (1990), in der die Entfernung von Eisen mit Hilfe von wetlands mit Torfböden untersucht wurde, wurde für den Kationenaustausch schnell eine Sättigung erreicht (bei 1 bis  $5 \text{ g kg}^{-1}$  Trockengewicht). Organisch gebunden wurden bis zu 10 bis  $15 \text{ g kg}^{-1}$  Trockengewicht, und bei der Bildung von Oxidhydraten (abiotisch oder durch Bakterien) wurde eine Sättigung bei einer Konzentration von  $200 \text{ g kg}^{-1}$  Trockengewicht erreicht.

Für Pflanzenklärsysteme in denen Wässer mit hohen Eisenkonzentrationen behandelt wurden, werden Entfernungsraten zwischen 243 und  $963 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  angegeben (Kadlec und Knight 1995; Batty *et al.* 2008; Nyquist und Greger 2009).

## **Aufgabenstellung**

Ziel dieser Arbeit war die vergleichende Charakterisierung und Bewertung der Neutralisationsleistung verschiedener technologischer Grundvarianten von Pflanzenkläranlagen im Labormaßstab bei der Behandlung eines künstlichen sauren Grubenwassers. In Ergänzung zu den Zu-/Ablauf-Untersuchungen sollten insbesondere durch Parametermessungen des Bodenporenwassers in den verschiedenen Zonen der Modellsysteme Erkenntnisse zur Prozessdynamik und den Wechselwirkungen der neutralisierenden Prozesse innerhalb des komplexen Reaktionssystems des Wurzelraums verschiedener Grundvarianten von Pflanzenklärsystemen gewonnen werden.

Parallel dazu sollte die Strategievариante der Stimulierung der mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion durch Wasserstoff-Zugabe als Energiesubstrat mit verschiedenen Kohlenstoffsubstraten (Methanol und Propionat) im Bioreaktor und ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle in einer bodenmatrixfreien Labormodellpflanzenkläranlage mit flotierender Pflanzenmatte als neue, bisher nicht beschriebene Technologievariante von Pflanzenkläranlagen erprobt werden.

Auf der Grundlage dieser Labormodelluntersuchungen sollten Aussagen zur gezielten Prozessbeeinflussung insbesondere bezüglich der dissimilatorischen Sulfatreduktion in diesen Systemen hinsichtlich z.B. Belastungsgrenzen, Toxizität, Variabilität des Redoxsystems, C-Bedarf bzw.  $H_2$ -Bedarf und Stabilität des immobilisierten Sulfids getroffen werden.

Generell sollten mit dieser Arbeit das Potential und die Grenzen von verschiedenen technologischen Grundvarianten von Pflanzenkläranlagen zur Behandlung saurer Grubenwässer im Modell aufgezeigt werden und die Strategie der Nutzung von Wasserstoff als Energiesubstrat für die mikrobielle Sulfatreduktion zur Prozessintensivierung erprobt werden.

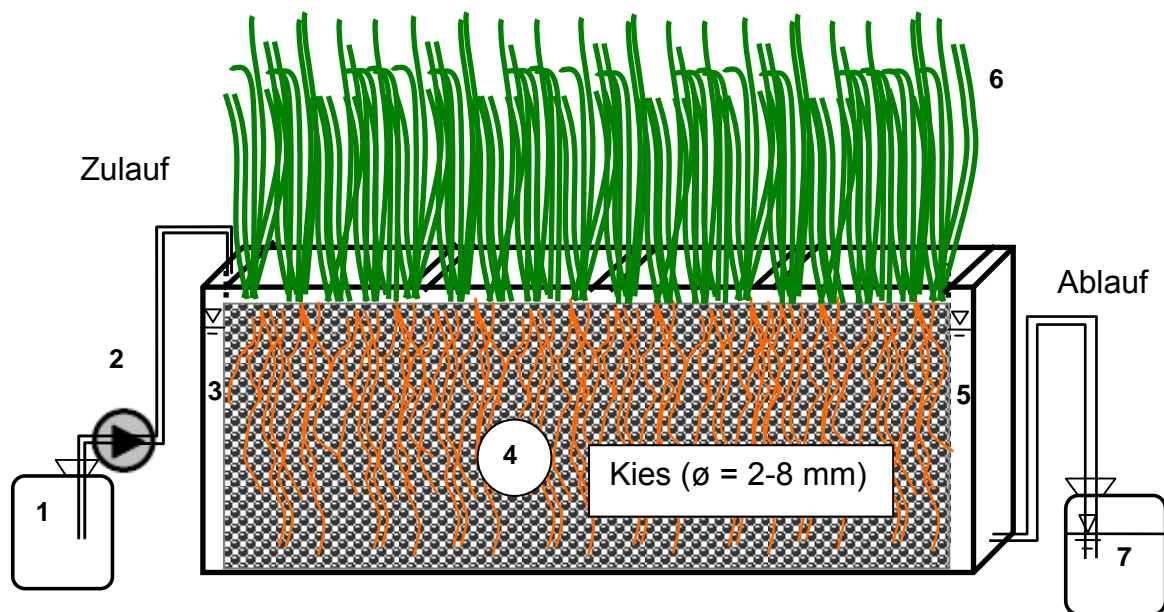
## **3 Material und Methoden**

### **3.1 Die Labor-Versuchspflanzenkläranlagen**

Die Versuchsanlage bestand aus 3 Edelstahl-Becken (subsurface flow wetland - SSF, schwimmende Pflanzenmatte – HP und surface flow wetland – SF). Ihre Abmessungen betrugen: 100 cm Länge, 15 cm Breite und 35 cm Höhe. Der Zulauf- und Ablaufbereich wurde mit einem Gitter vom Kies getrennt, so dass jeweils ein ca. 3 cm

langer Freiwasserbereich vorhanden war, der für eine gleichmäßige Verteilung des zu- und ablaufenden Wassers dienen sollte. Die Becken SSF und SF wurden mit 65,7 kg Kies (2 – 8 mm) bis zu einer Höhe von 30 cm gefüllt. Das Wasserniveau wurde im Becken SSF auf 5 cm unterhalb der Kiesoberfläche eingestellt (horizontal subsurface-flow).

Die Pflanzenklär-Laborversuchsanlage mit dem Wasserspiegel unterhalb der Kiesbeckenoberfläche (horizontal subsurface-flow) ist schematisch in der Abbildung 3.1-1 dargestellt.



(1 - Vorratsbehälter für den Zulauf; 2 - Pumpe; 3 - Zulaufverteilungsraum; 4 - Kiesbett; 5 - Ablaufverteilungsraum; 6 - Pflanzen; 7 - Ablauftank)

**Abb. 3.1-1:** Schema der horizontal subsurface-flow Labor-Versuchspflanzenkläranlage (SSF).

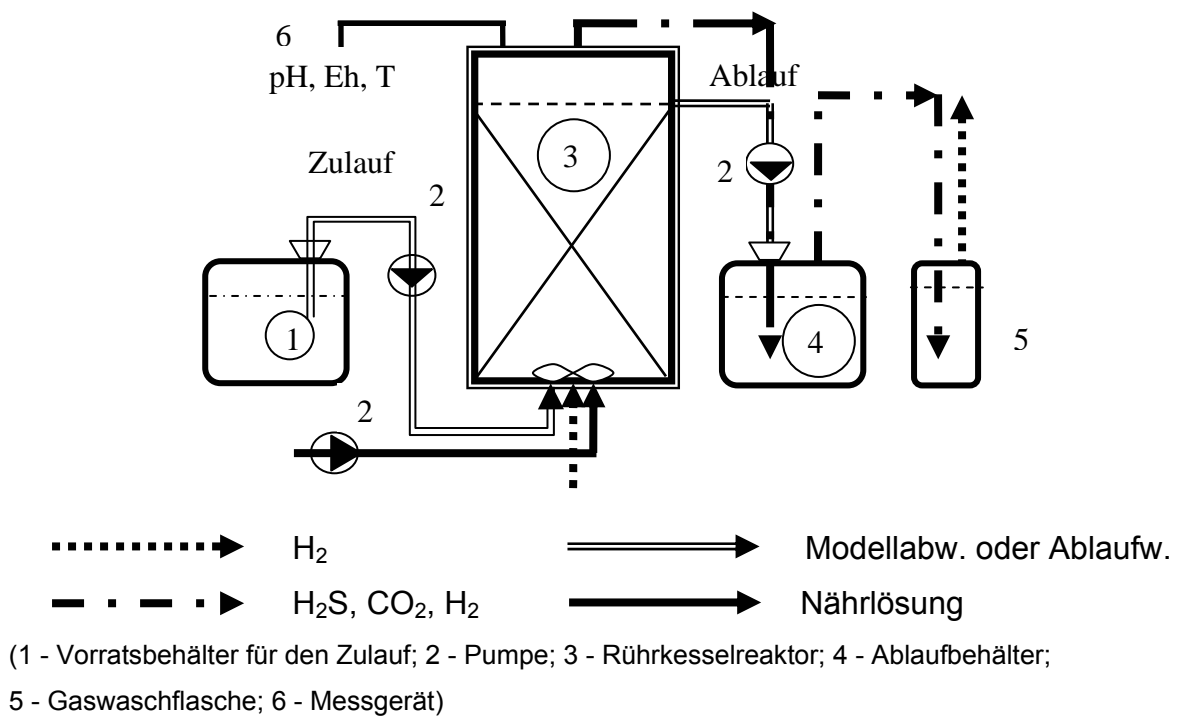
Somit betrug das Porenwasservolumen für das Becken SSF 14,5 L. Beim Becken SF wurde der Wasserstand auf ca. 2 cm oberhalb der Kiesoberfläche eingestellt, so dass das Wasser bevorzugt über dem Kiesbett floss (horizontal surface-flow). Die Summe aus dem Porenwasservolumen des Kiesel und der darüber befindlichen Wasserschicht betrug ca. 15,5 L. Die Becken SSF und SF wurden mit *Juncus effusus* (Flutterbinse) mit 7500 bis 8000 Stängel/m<sup>2</sup> bepflanzt.

Das Becken HP wurde nicht mit Kies befüllt, sondern als Hydroponik-System gestaltet. Das Becken wurde auf eine Wasserfüllhöhe von 30 cm eingestellt, so dass sich ein Wasservolumen von 27,5 L ergab. Anschließend wurde eine geschlossene Pflanzenmatte (*Juncus effusus*) eingebracht, die im Wasser flotierte.

Alle drei Becken wurden mit demselben Modellwasser kontinuierlich mit der gleichen Pumprate beschickt.

### 3.2 Laborreaktor für die dissimilatorische Sulfatreduktion

Die Laborversuchsanlage ist in der Abb. 3.2-1 schematisch dargestellt.



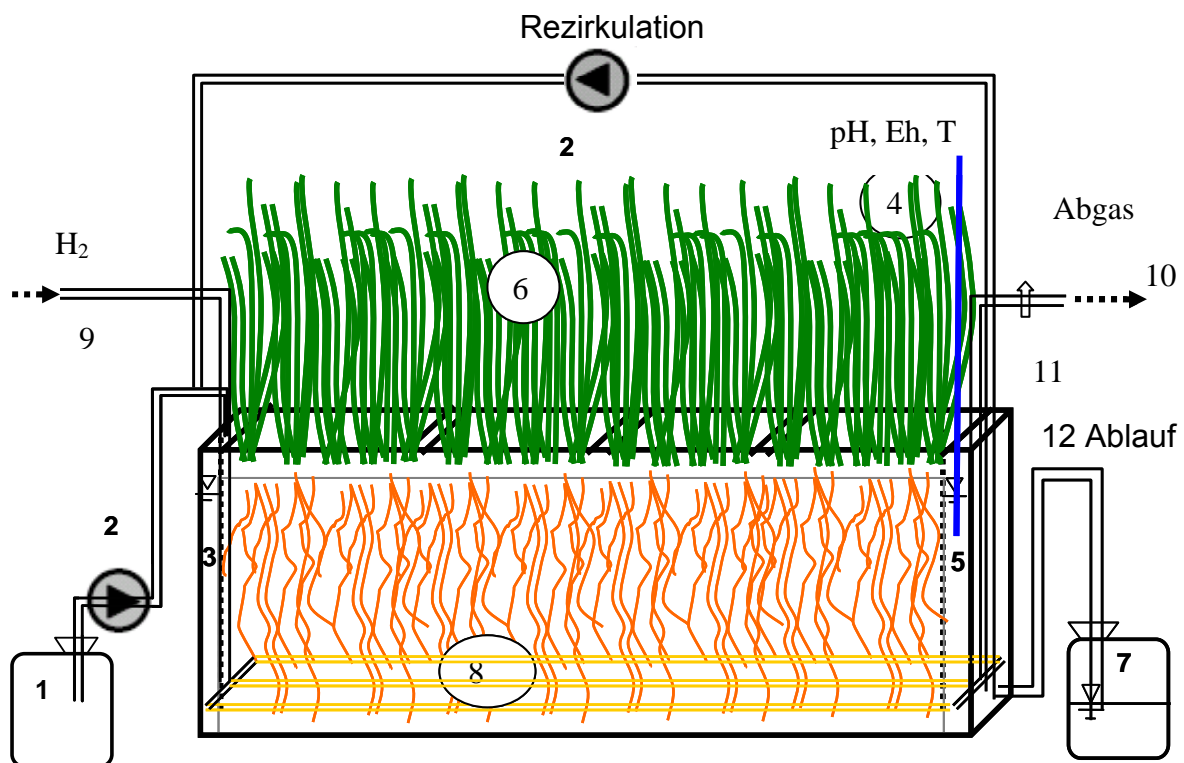
**Abb. 3.2-1** : Schema des Laborreaktors zur dissimilatorischen Sulfatreduktion.

Die Versuchsanlage bestand aus einem Glasreaktor mit einem Volumen von 2,5 L in Form eines unten mit Glas verschlossen Hohlzylinders und war von oben mit einem Teflondeckel verschlossen. Der Reaktor wurde auf ein Wasservolumen von 2 L eingestellt und das darüber befindliche Gasvolumen betrug 0,5 L. Mit Hilfe einer Pumpe wurde der Reaktor mit Modellwasser beschickt und gleichzeitig wurde kontinuierlich die gleiche Menge Medium aus dem Reaktor abgepumpt. Mit einem Spritzenautomaten wurde das Konzentrat des Kohlenstoffsubstrats (Propionat oder Methanol) zudosiert. Wasserstoffgas wurde unten am Reaktorboden eingeführt. Mit Hilfe eines Rotameters erfolgte die Kontrolle des Gasvolumenstromes. Die Durchmischung des Reaktorinhaltes erfolgte mittels Magnetrührer. Über einen Thermostaten wurde eine konstante Temperatur von 30°C gewährleistet. Redoxpotential, pH-Wert und Temperatur wurden durch Messgeräte online gemessen. Der im Abgasstrom befindliche

Schwefelwasserstoff wurde in einer Gaswaschflasche mit einer wässrigen Lösung von NaOH und Zinkacetat gebunden.

### 3.3 Modellpflanzenklärsystem mit flotierender Pflanzenmatte (Hydroponiksystem) mit Wasserstoffgaseintrag zur Stimulierung der autotrophen dissimilatorischen Sulfatreduktion

Die Laborversuchsanlage ist in der Abb. 3.3-1 schematisch dargestellt.



(1 - Vorratsbehälter für den Zulauf; 2 - Pumpe; 3 - Zulaufverteilungsraum; 4 – Elektroden (pH, Eh und T) 5 – Ablaufverteilungsraum; 6 - Pflanzen; 7 – Ablauftank; 8 – perforierte Silikonschläuche zum  $H_2$ -Eintrag; 9 – Wasserstoffgas; 10 – Abgas; 11-Ventil; 12-Ablauf).

Abb. 3.3-1: Schema des Hydroponiksystems mit Wasserstoffeintrag

Für die Untersuchungen im Hydroponiksystem mit Wasserstoffeintrag fand das gleiche Becken HP Verwendung wie bereits im Kapitel 3.1 beschrieben, wobei jedoch auf dem Boden des Beckens Silikonschläuche für den Wasserstoffeintrag gelegt wurden. Das Modellabwasser wurde durch eine Pumpe kontinuierlich zugepumpt. Eine weitere Pumpe zur Rezirkulation hatte die Umwälzung des Beckeninhalts innerhalb eines Tages zur Aufgabe. Der Wasserstoffeintrag ins Becken wurde durch die perforierten Silikonschläuche am Beckenboden zugeführt und mit Hilfe eines Rota-

meter und einer Ventilsteuerung reguliert. Redoxpotential, pH-Wert und Temperatur des Ablaufstromes wurden von im Ablaufverteilungsraum installierten Elektroden der Firma WTW erfasst.

### 3.4 Zusammensetzung des künstlichen sauren Grubenwassers

Die Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurden mit künstlichen sauren Grubenwässern mit den Bezeichnungen M-111-1, M-111-2 und M-111-3a, M-111-3b durchgeführt (Bissinger *et al.* 2000). Die Zusammensetzung der künstlichen Grubenwässer ist in der Tabelle 3.4-1 angegeben.

**Tabelle 3.4-1:** Zusammensetzung der Modellabwässer (nach Bissinger et al. 2000)

Nr.	Substanz	Modellabwasser			
		M-111-1 (mg/L)	M-111-2 (mg/L)	M-111-3a (mg/L)	M-111-3b (mg/L)
01	pH	2,71	2,71	3,85	3,85
02	CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	1286,8	257,36	-	-
03	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *xH <sub>2</sub> O	519,4	259,7	-	-
04	NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	-	-	101,9	-
05	FeCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	-	-	-	267,0
06	MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	284,7	284,7	142,4	142,4
07	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *18H <sub>2</sub> O	247,2	247,2	123,6	123,6
08	NaCl	15,20	15,20	15,20	15,20
09	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,80	10,80	10,80	10,80
10	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	6,80	6,80	6,80	6,80
11	KNO <sub>3</sub>	2,00	2,00	2,00	2,00
12	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,04	0,04	0,04	0,04
13	Spurensalze	0,4 mL (siehe Tab. 3.4-2)			

Die Zusammensetzung der dazu gehörigen Spurensalzlösung ist in der Tabelle 3.4-2 aufgeführt.



**Tabelle 3.4-2:** Zusammensetzung der Spurensalzlösung für das Modellabwasser (nach Bissinger et al. 2000)

Nr.	Substanz	Stammlösung	Modellabwasser
		(mmol/L)	(mg/L)
13	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,00788	0,0026
14	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0,04001	0,0097
15	KBr	0,07991	0,0095
16	KI	0,03982	0,0066
17	Co(NO <sub>3</sub> )*6H <sub>2</sub> O	0,04020	0,0117
18	CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O	0,04005	0,0100
19	NiSO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O	0,04020	0,0113
20	VSO <sub>4</sub>	0,00603	0,0012
21	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0,06017	0,0078
22	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4,011	0,2480
23	MnSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	50,80	4,2932
24	ZnSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	13,761	3,9568

### 3.5 Kultivierung der Anreicherungskulturen der Mikroorganismen

Die Animpfkulturen BMM-111-2 und BPM-111-2 stammten aus dem Schlamm eines bepflanzten Teiches auf dem UFZ-Gelände in Leipzig. Die Vorkultivierung im Flüssigmedium erfolgte entweder in randvoll gefüllten DURAN®-Flaschen (Schott, Mainz) oder in zur Hälfte gefüllten Transfusionsflaschen (Glasgerätebau Ochs, Bovenden). Die Transfusionsflaschen wurden mit Chlorbutylgummistopfen verschlossen.

Als Kohlenstoffsubstrate wurden entweder Methanol (Kultur BMM-111-2) oder Natriumpropionat (Kultur BPM-111-2) zugesetzt. Bei der Anreicherung wurde 2-Bromethanolsulfonsäure mit 2,18 g/L als Inhibitor für die methanogenen Bakterien zugefügt. Diese Ansätze wurden mit N<sub>2</sub> 30 Minuten lang begast und dann bei 20°C mindestens 7 Tage lang inkubiert. Zur Durchmischung wurden diese Kulturflaschen auf einer Schüttelmaschine fixiert.

### 3.6 Ermittlung der Wasserfrachten in den Labor-Versuchspflanzenkläranlagen

Die Evapotranspiration (EVA) ist ein verlässlicher Faktor, mit dem man den allgemeinen Status einer Pflanzenkläranlage und den der Pflanzen im Speziellen unter Schadstoffbelastung beurteilen kann.

Die Evapotranspiration wurde aus der Differenz von Zulaufmenge und Ablaufmenge ermittelt. Der prozentuale Anteil der Evapotranspiration vom Zulauf ergibt sich folgendermaßen:

$$EVA[\%] = \frac{(V_{zu} - V_{ab}) * 100}{V_{zu}}$$

Die Zulaufwassermengen wurden durch die kalibrierten Pumpen ermittelt. Die Ermittlung der Ablaufwassermenge erfolgte durch Auslitern des Ablaufs.

### 3.7 Analytische Methoden

Die verwendeten physikalischen und chemischen Bestimmungsmethoden sind in der folgenden Tabelle 3.8-1 zusammengefasst.

**Tabelle 3.7-1:** Physikalische und chemische Analysenmethoden

Parameter	Methodenbezug	Bestimmungsmethode	Sensor/Detektor/Messgeräte(Firma)
pH-Wert	DIN 38404-C 5: 1984-01	Einstabmesskette	SensoLyt 690 pH 296 (WTW)
Redoxpotential	DIN 38404-C 6: 1984-05	Einstabmesskette	SensoLyt 700 pH 296 (WTW)
Elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 27888: 1993-11	Einstabmesskette	TetraCon® 325 (WTW).
Säure- und Basekapazität	DIN 38409-H 7: 1979-05	Titration	
Sauerstoffgehalt	DIN EN 25814: 11.92	Direktanzeigendes Messgerät	FTC-TOS7, (PreSens)
Anionen (Chlorid, Nitrit, Nitrat, Sulfat)	DIN 38405-(T 20) DIN EN ISO 10304-1	Ionenchromatographie	Leitfähigkeit - UV AG4A-SC/AS4A-SC (DIONEX 100)
Phosphat	DIN EN 1189: 1996-12(D11)	Ionenchromatographie	Leitfähigkeit AG4A-SC/AS4A-SC (DIONEX 100)
Sulfid	(Siegel 1965)	Spektralphotometrie	CADAS 100/LPG 210
Kationen (Kalium, Natri-)	DIN EN ISO 10304-1 DIN EN ISO 10304-2	Ionenchromatographie	Leitfähigkeit CG12A/CS12A (DIONEX 100)

um, Calcium, Magnesium Ammonium	DIN 38406-E 5 – 1983-10		
Eisen(II), Gesamteisen	DIN 38406-E1: 1983-05	Spektralphotometrie	CADAS 100/LPG 210 DR LANGE
Zink, Cadmium	DIN 38406 E 16: 1990-03	Voltametrie	Multielektrode VA 747 Computrace, Metrohm
Mangan, Aluminium	DIN EN ISO 15586: 2004-02 (E4)	inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)	Perkin Elmer
TOC, TIC	DIN EN 1484: 1997-08	Infrarot-Spektrometrie	UV TOC-600, Shimadzu
Methanol	(Uematsu <i>et al.</i> 2002)	Haedspace-Gaschromatographie	FID, DANI Strumentazione Analitica, Monza
Acetat und Propionat	Laborverfahren	Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC)	RID-10A HPLC-System, Fa. Shimadzu
Wasserstoff, Methan, Stickstoff, Sauerstoff	(Köhler 2000)	Gaschromatographie (WLD)	WLD
Protein	(Bradford 1976)	Spektralphotometrie	CADAS 100/LPG 210 DR LANGE
Schwefelwasserstoff	DIN 38409 H 31	Iodometrische Titration	
Eisensulfid, Pyrit	(Hsieh und Yang 1989)	Titration	

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Wasserparameter des Modellabwassers

Zur Untersuchung des Einflusses der Wurzelraumpassage auf die Wasserparameter des Modellabwassers wurden drei unterschiedlichen Becken gewählt und parallel betrieben, wie bereits im Abschnitt 3.1 dargestellt wurde (Becken SSF: subsurface-flow, Becken HP: flotierende Pflanzenmatte und Becken SF: surface-flow).

Dabei wurde Modellabwasser M-111-1 als Zulaufabwasser verwendet und die gleiche Volumenmenge von 43,2 L/m<sup>2</sup> d bei Versuchphase A bzw. 24,5 L/m<sup>2</sup> d bei Versuchphase B jeweils in die Becken dosiert. Die drei Becken wurden mit den Sumpfpflanzen *Juncus effusus* bepflanzt.

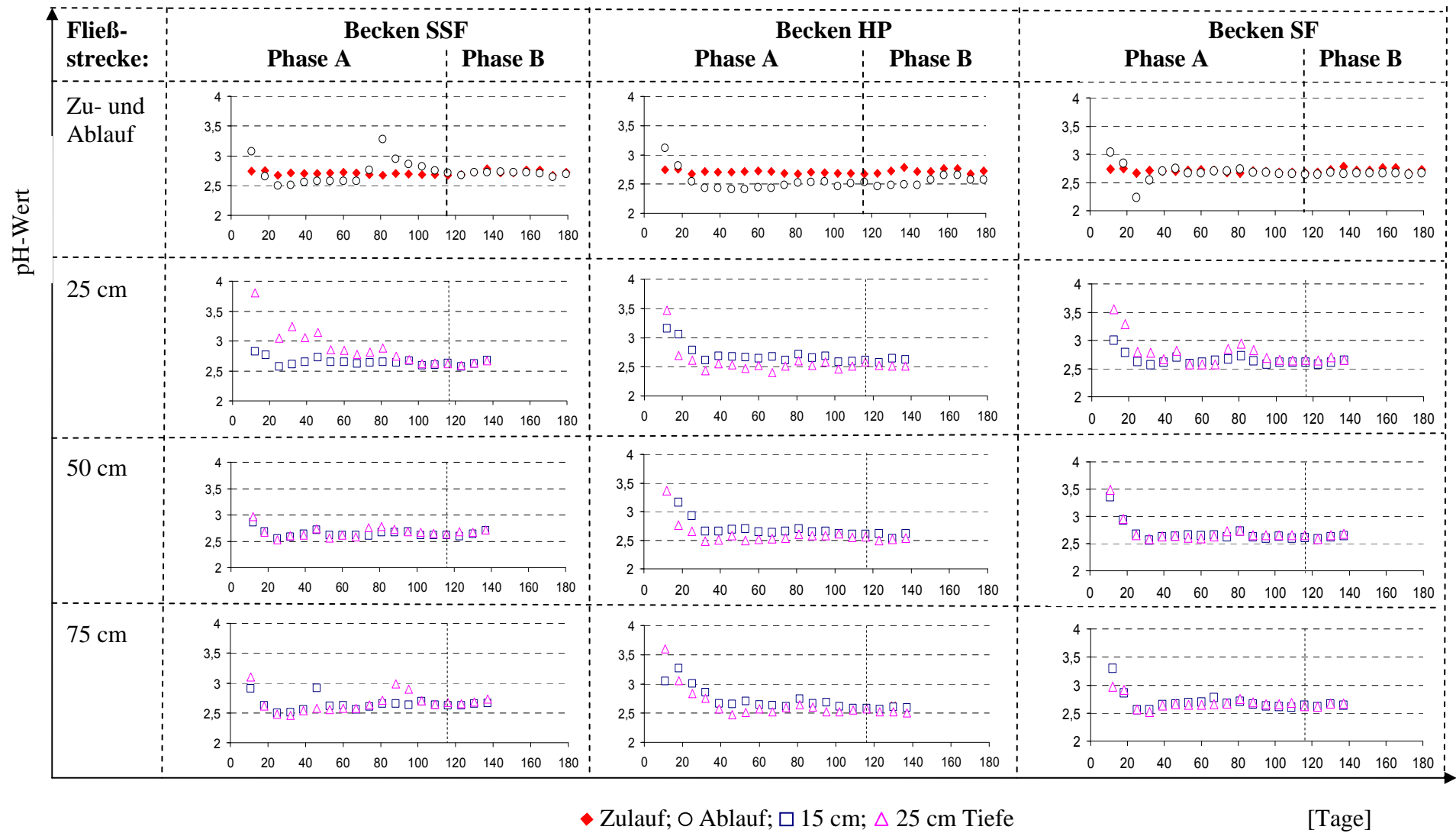
#### 4.1.1 pH-Wert

Die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage des Modellabwassers auf den pH-Wert sind in der Abb. 4.1-1 zusammenfassend dargestellt.

Im subsurface-flow wetland (SSF) zeigte sich kein ausgeprägter Einfluss der Betriebsdauer bzw. -phase (A und B), der Fließstrecke und der Probenahmetiefe auf den pH-Wert. Nur innerhalb der ersten 1,5 Monate der Betriebszeit wurde zwischen den Probennahmetiefen von 15 und 25 cm ein pH-Unterschied festgestellt (siehe Abb. 4.1-1 SSF). Der höchste pH-Wert erreichte ca. 3,8. Während der höchste pH-Wert des Ablaufs zu Anfang der Versuchszeit (Phase A) nur ca. 3,28 betrug.

Im Becken mit flotierender Pflanzenmatte (HP) zeigte sich ein pH-Unterschied zwischen dem Zu- und Ablauf. Mit der Ausnahme des fünfzehnten Tages zu Beginn der Beschickung des Beckens waren überraschenderweise alle weiteren Ablaufwerte um 0,1 bis 0,4 pH-Einheiten niedriger als die des Zulaufs (siehe Abb. 4.1-1 HP).

Innerhalb des Beckens konnte eine weniger ausgeprägte pH-Wert-Absenkung um nur ca. 0,05 bis 0,2 Einheiten in Abhängigkeit von der Probenahmetiefe beobachtet werden. In allen drei Punkten entlang der Fließstrecke (nach 25, 50 und 75 cm) war der pH-Wert bei der Probenahmetiefe von 15 cm etwas höher als bei 25 cm.



**Abb. 4.1-1:** pH-Werte des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe ( $d_0=02.05.2008$ )

Im surface flow wetland (SF) zeigte sich keine deutliche pH-Wert-Änderung unabhängig vom Probenahmepunkt entlang der Fließstrecke, der Probenahmetiefe und der Versuchsphase (siehe Abb. 4.1-1 SF).

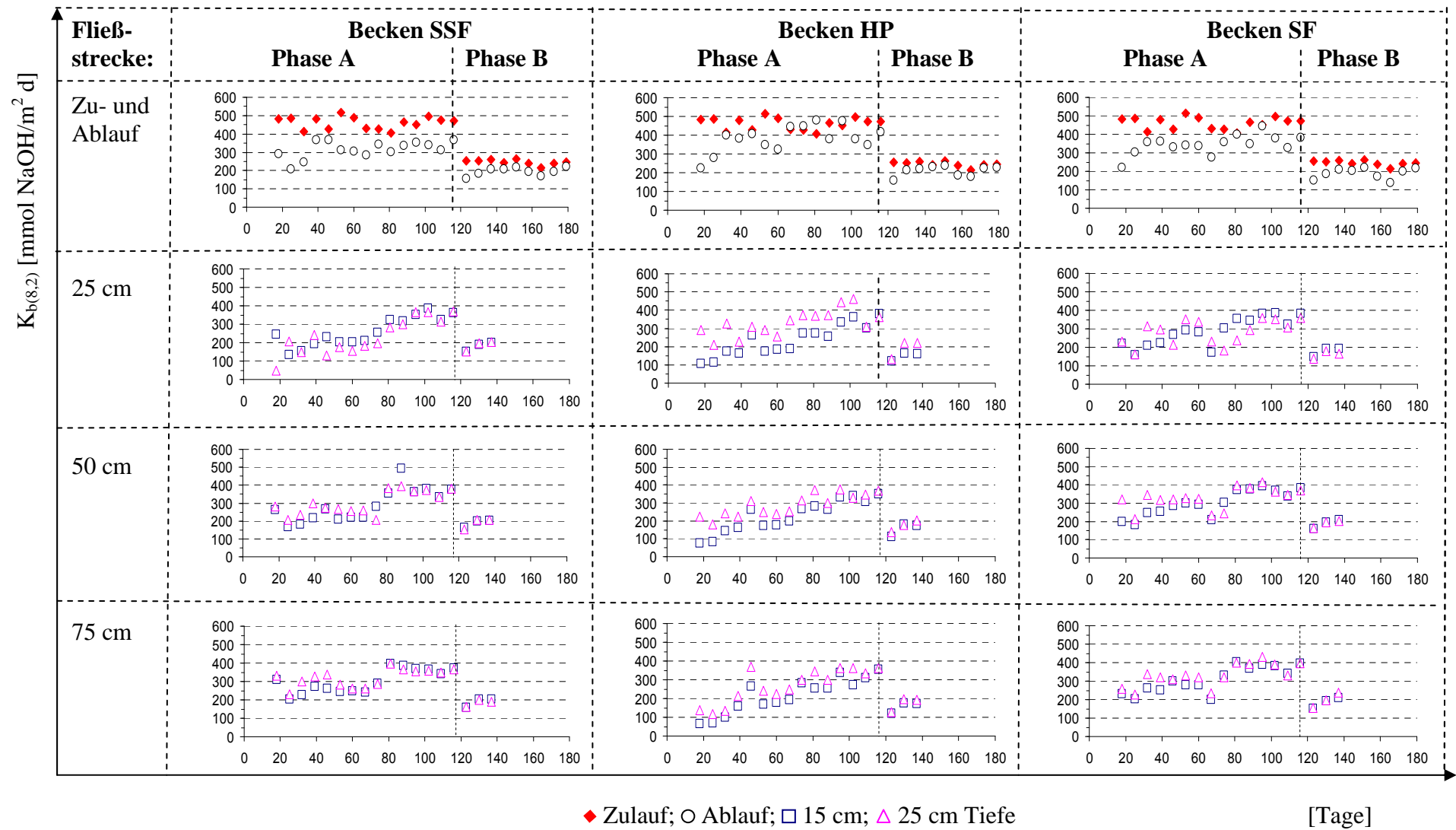
#### **4.1.2 Spezifische Basenkapazitätsfrachten**

Neben dem pH-Wert ist die Basenkapazität, die teilweise die Puffereigenschaften widerspiegelt, ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung von Veränderungen des zu untersuchenden Abwassers. In der Abb. 4.1-2 sind die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage auf die beckenflächenbezogenen Basenkapazitätsfrachten des Modellabwassers zusammenfassend dargestellt.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen hinsichtlich des pH-Wertes zeigte sich bei den Basenkapazitätsfrachten ein deutlicher Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Ablaufwerte des SSF Beckens (siehe Abb. 4.1-2 SSF). Während der Sommerzeit (Versuchsphase A) nahm die spezifische Basenkapazitätsfracht um ca. 25 bis 40% ab; während der Herbstzeit (Versuchsphase B) sank der Wert trotz einer längeren hydraulischen Verweilzeit nur auf ca. 20% ab. Die höchste Abnahme der Basenkapazität wurde zu Anfang des Versuchsbetriebs mit ca. 57% beobachtet.

Innerhalb des Beckens konnte diese Veränderung nicht so ausgeprägt beobachtet werden. In den ersten 2 Monaten schwankten die Werte bei den beiden Probenahmetiefen von 15 und 25 cm nach einer Fließstrecke von 25 cm extrem. Bei der weiteren Passage (nach 50 bzw. 75 cm) lag die Basenkapazitätsfracht bei der Probenahmetiefe von 15 cm Tiefe niedriger (ca. 22%) als bei der Tiefe von 25 cm. Im weiteren Versuchsverlauf (nach 2 Monaten) glichen sich diese anfänglichen Unterschiede im Wesentlichen an, so dass unabhängig von der Versuchsphase, der Fließstrecke und der Probenahmetiefe keine wesentlichen Basenkapazitätsfrachtunterschiede mehr ermittelt wurden.

Im HP schwankten die spezifischen Basenkapazitätsablauffrachten stark; die durchschnittliche Basenkapazitätsfrachtabnahme betrug während der Versuchsphase A ca. 17% ( $77,84 \pm 70,7$  mmol NaOH/m<sup>2</sup> d). Während der Herbstzeit (Versuchsphase B) sanken die durchschnittlichen Werte trotz einer längeren hydraulischen Verweilzeit nur um ca. 15% ( $36,23 \pm 27,28$  mmol NaOH/m<sup>2</sup> d) ab (siehe Abb. 4.1-2 HP).



**Abb. 4.1-2:** Basenkapazitätsfrachten des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe ( $d_0=02.05.2008$ )



Im Zeitraum der Versuchsphase A (Sommerzeit) war in der oberen Wasserschicht bei 15 cm Tiefe die Abnahme der Basenkapazitätsfrachten etwas höher als in der tieferen Wasserschicht von 25 cm. Die Werte betrugen bei dieser Tiefe ca. 49% ( $224,48 \pm 86,27$ ), ca. 51% ( $233,05 \pm 90$ ) und ca. 53% ( $243,13 \pm 92,98$  mmol NaOH/m<sup>2</sup> d) in 25, 50 und 75 cm Entfernung vom Zulauf. In der unteren Wasserschicht bei 25 cm Tiefe betrugen die durchschnittlichen Abnahmen der Basenkapazitätsfracht entlang der Fließstrecken ca. 28, 35 und 41%, wobei der höchste durchschnittliche Wert bei der Fließstrecke von 75 cm bei 41% lag (Abnahme von  $190 \pm 56$  mmol NaOH/m<sup>2</sup> d). Dieser Unterschied glich sich jedoch bis zum Ende der Versuchsphase A aus und war in der darauf folgenden Versuchsphase B, unabhängig von der Fließstrecke, nicht mehr zu beobachten.

Die Verhältnisse der Basenkapazitätsfrachten im SF ähnelten sehr denen der anderen bereits beschriebenen Becken SSF und HP. Es zeigten sich generell Unterschiede im Zu- und Ablauf; die Basenkapazitätsfracht nahm ab (siehe Abb. 4.1-2 SF). In der Versuchsphase A betrug die durchschnittliche Abnahme der Basenkapazitätsfracht ca. 25% (entspricht  $116 \pm 52,7$  mmol NaOH/m<sup>2</sup> d); während in der Versuchsphase B lag der Wert bei 23% (entspricht  $56,21 \pm 28,52$  mmol NaOH/m<sup>2</sup> d). Innerhalb des Beckens konnte diese Veränderung nicht so ausgeprägt beobachtet werden. In den ersten beiden Monaten schwankten die Werte bei den beiden Probenahmetiefen von 15 und 25 cm nach einer Fließstrecke von 25 cm stark. Im Durchschnitt lag jedoch die Basenkapazitätsfracht bei der Probenahmetiefe von 15 cm Tiefe niedriger (ca. 30%) als bei der Tiefe von 25 cm. In der Wasserschicht von 25 cm sank die Basenkapazitätsfracht entlang der Fließstrecken regelmäßig von 38,82% bis 27,57% ab. Im weiteren Versuchsverlauf glichen sich diese Unterschiede im Wesentlichen wieder an, so dass unabhängig von der Versuchsphase, der Fließstrecke und der Probenahmetiefe keine wesentlichen Basenkapazitätsfrachtunterschiede mehr ermittelt wurden.

#### **4.1.3 Spezifische Gesamt-Eisenfrachten**

Die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage des Modellabwassers auf die Gesamt-Eisenfrachten sind in der Abb. 4.1-3 dargestellt.

Es zeigte sich bei den Gesamt-Eisenfrachten ein deutlicher Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Ablaufwerte des SSF (siehe Abb. 4.1-3 SSF). Während der Versuchsphase A nahm die spezifische Gesamt-Eisenfracht durchschnittlich um ca. 58%

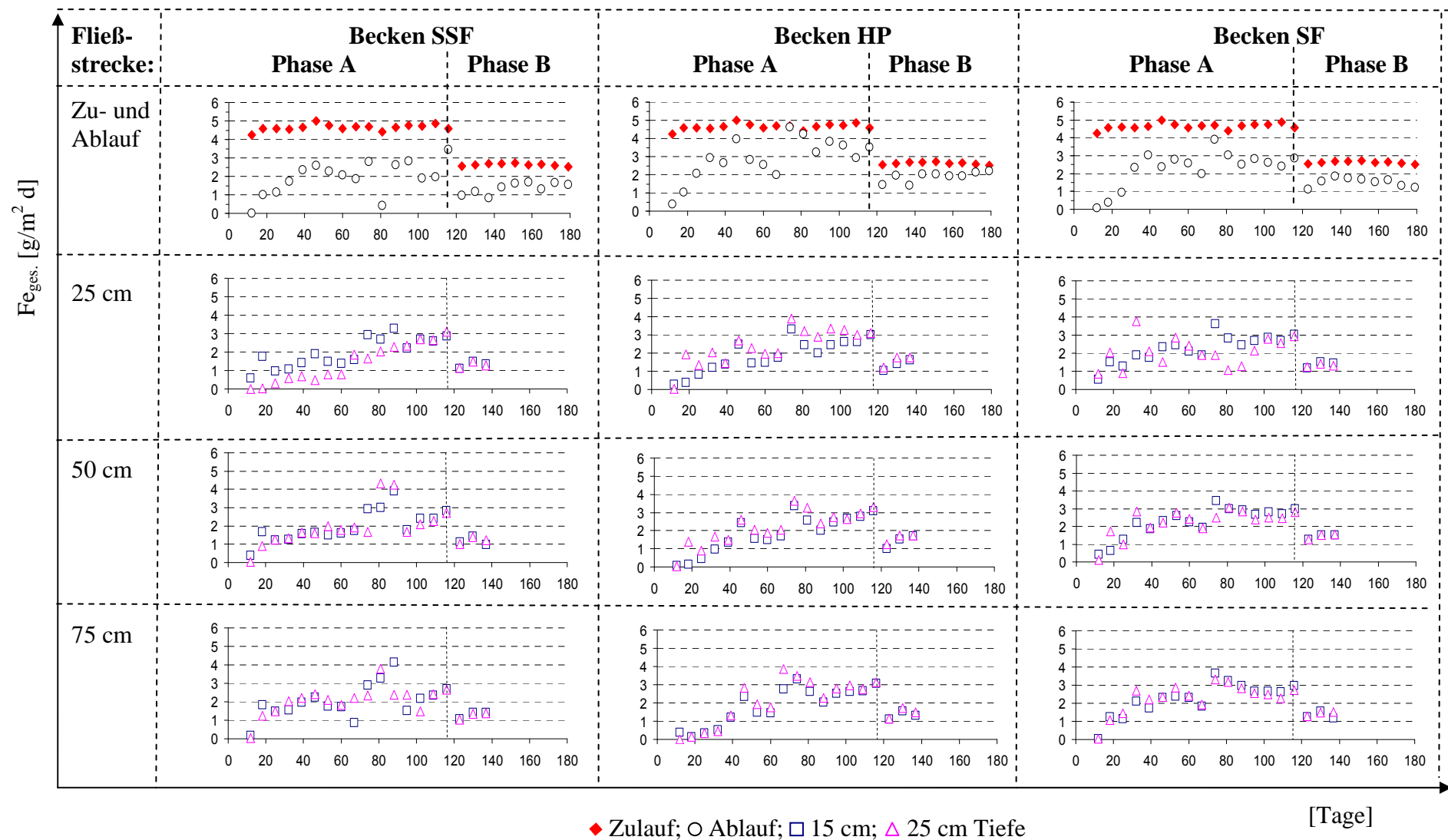
( $2,70 \pm 0,92 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) ab; während der Versuchsphase B (Herbstzeit) betrug der Wert ca. 52% ( $1,36 \pm 0,31 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ). Die höchste Abnahme der Gesamteisenfracht betrug während der Sommerzeit ca. 95% ( $4 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ).

Innerhalb des Beckens war diese Veränderung nicht so ausgeprägt. In den ersten 60 Tagen lagen die Werte nach der Fließstrecke von 25 cm bei der Probenahmetiefe von 15 cm höher als bei der Tiefe von 25 cm. Im weiteren Versuchsverlauf (nach 2 Monaten) glichen sich diese anfänglichen Unterschiede im Wesentlichen an, so dass unabhängig von der Versuchsphase, der Fließstrecke und der Probenahmetiefe keine wesentlichen Frachtunterschiede ermittelt wurden.

Im HP betrug in der Versuchsphase A die durchschnittliche Abnahme der Gesamteisenfracht ca. 38%, während in der Versuchsphase B (Herbstzeit) der Ablaufwert bei nur ca. 27% lag (siehe Abb. 4.1-3 HP).

Während der Versuchsphase A war innerhalb des Beckens in den beiden Wasserschichten von 15 und 25 cm Tiefe entlang der Fließstrecke kein eindeutiger Unterschied der Frachten zu beobachten. In der oberen Wasserschicht von 15 cm waren in der Sommerzeit jedoch die Werte höherer als in der tieferen Schicht. In der Versuchsphase B (Herbstzeit) lagen die Frachtwerte um ca. 50% niedriger, was in etwa dem Verhältnis der verminderten Belastungsrate entspricht.

Im SF betrug in der Versuchsphase A die Abnahme der Gesamteisenfracht durchschnittlich ca. 51% ( $2,35 \pm 1,01 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) und in der Versuchsphase B (Herbst) lag der Wert bei nur ca. 42% ( $1,11 \pm 0,24 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) (siehe Abb. 4.1-3 SF). Ähnlich wie innerhalb des SSF Beckens war während der Versuchsphase A kein eindeutiger Unterschied der Frachten in den beiden Porenwassertiefen von 15 und 25 cm zu beobachten, wobei auch hier die durchschnittlichen Werte bei ca. 32% ( $1,48 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) lagen. In der Versuchsphase B (Herbstzeit) mit längerer hydraulischer Verweilzeit lagen dann die Frachtwerte um ca. 50% niedriger.



**Abb. 4.1-3:**  $Fe_{ges.}$ -Frachten des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe ( $d_0=02.05.2008$ )

#### 4.1.4 Spezifische Zink-Frachten

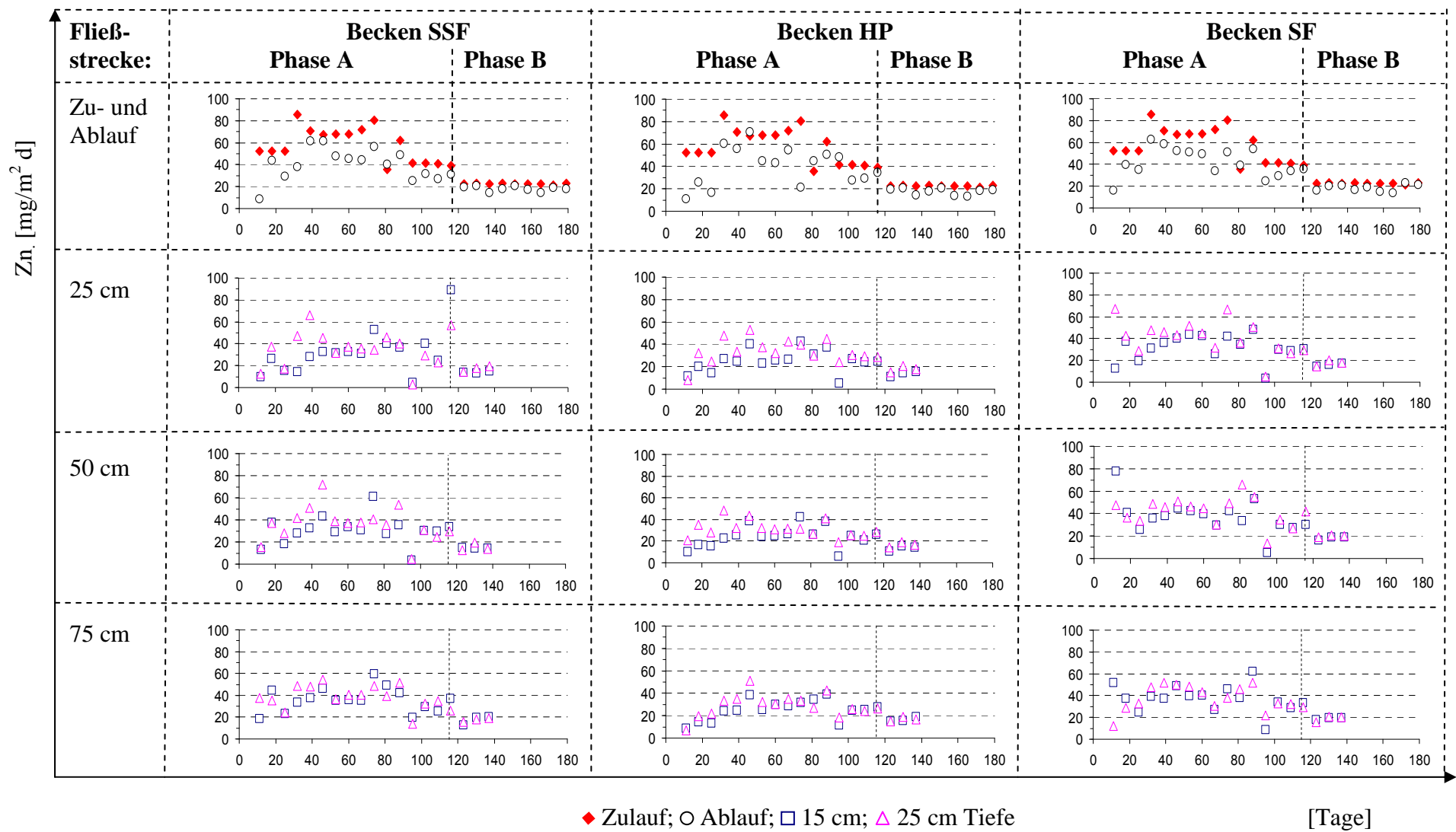
Parallel zu den in den Modell-Pflanzenkläranlagen stattfindenden Eisenentfernungsprozessen aus dem Modellabwasser ist auch Zink als weiteres Schwermetall untersucht worden.

Die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage des Modellabwassers auf die Zinkfrachten sind in der Abb. 4.1-4 dargestellt.

Es zeigte sich bei den Zinkfrachten ein deutlicher Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Ablaufwerte des SSF (siehe Abb. 4.1-4 SSF). Während der Versuchsphase A nahm die spezifische Zinkfracht durchschnittlich um ca. 31% ( $18,16 \pm 7,1 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ) ab; während der Versuchsphase B (Herbst) sank der Wert auf ca. 20% ( $4,37 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ).

Innerhalb des Beckens war diese Veränderung deutlicher als im Ablauf. In den ersten 1,5 Monaten schwankten die Werte bei den beiden Probenahmetiefen von 15 und 25 cm entlang der Fließstrecke extrem. Bei den unterschiedlichen Punkten entlang der Fließstrecke lagen die Werte bei der Probenahmetiefe von 15 cm niedriger als bei der Tiefe von 25 cm. Im weiteren Versuchsverlauf (nach 1,5 Monaten) glichen sich diese anfänglichen Unterschiede im Wesentlichen wieder an, so dass unabhängig von der Versuchsphase, der Fließstrecke und der Probenahmetiefe keine wesentlichen Frachtunterschiede mehr ermittelt wurden.

Im HP und SF glichen sich die Werte wie im Becken SSF während des Versuchsverlaufs an (siehe Abb. 4.1-4). Während des Versuchsverlaufs war ein Unterschied zwischen den Frachten von SSF, HP und SF innerhalb des Beckens in den beiden Probenahmetiefen von 15 und 25 cm zu beobachten. Bei gleichen Probenahmepunkten lagen die Werte im HP niedriger als im SSF. Im Gegensatz zu den Ergebnissen des HP waren die Werte im SF höher.



**Abb. 4.1-4:** Zn<sup>2+</sup>-Frachten des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe (d<sub>0</sub>=02.05.2008)

#### 4.1.5 Spezifische Sulfat-Frachten

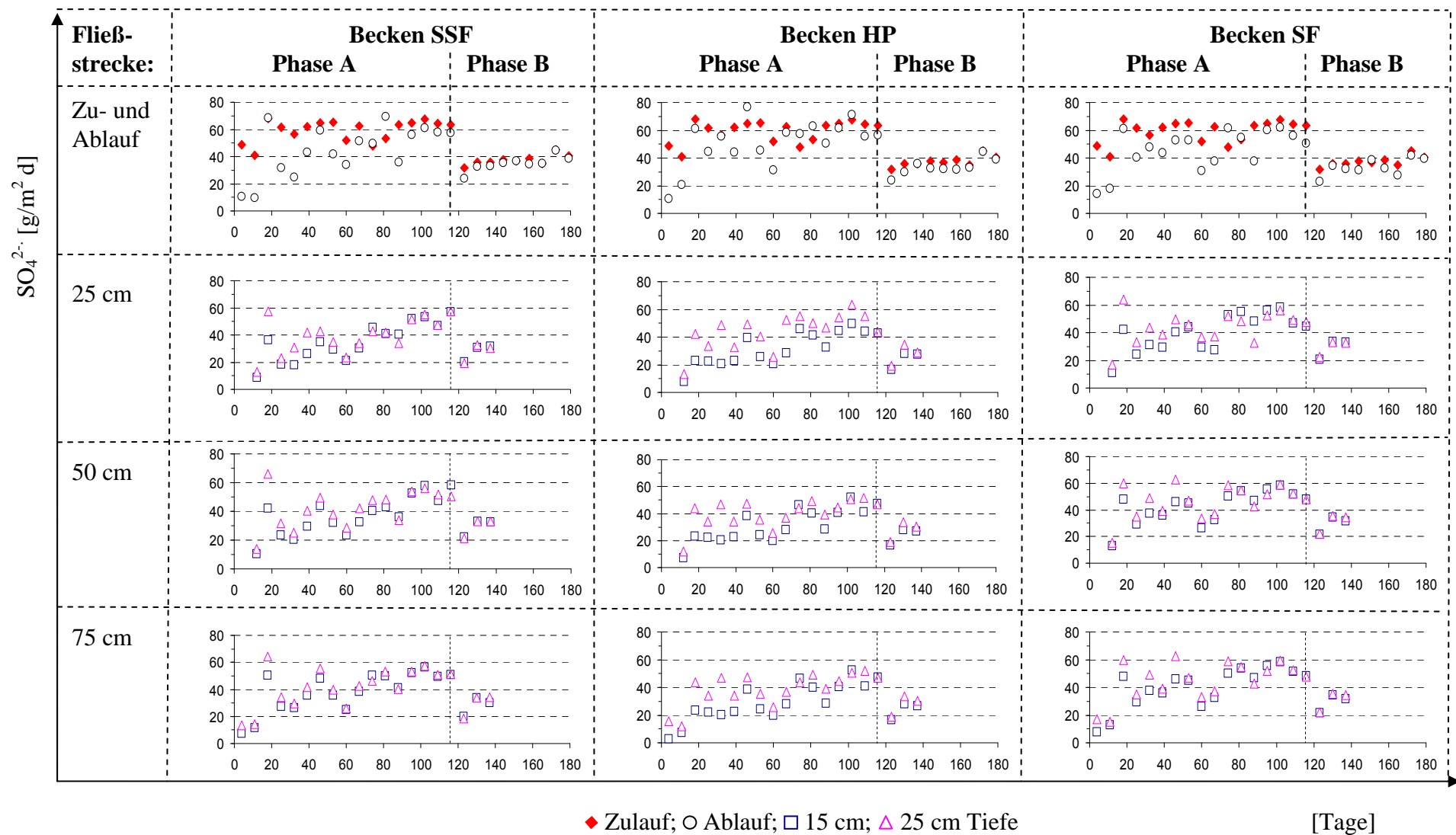
Die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage des Modellabwassers auf die Sulfatfrachten sind in der Abb. 4.1-5 dargestellt.

Es zeigte sich bei den Sulfatfrachten ein deutlicher Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Ablaufwerte des SSF (siehe Abb. 4.1-5 SSF). Während der Versuchsphase A (Sommerzeit) nahm der durchschnittliche spezifische Sulfatgehalt um ca. 23% ab, was einer sehr hohen flächenspezifischen Sulfatentfernungsrates für Pflanzenkläranlagen von ca. 13 g/m<sup>2</sup> d entspricht. Während der Versuchsphase B (Herbst) sank der Wert auf ca. 6% ab; dies entspricht noch einer flächenspezifischen Sulfatentfernungsrates von 2,5 g/m<sup>2</sup> d. Der höchste Wert wurde zu Beginn des Versuchsbetriebs mit ca. 78% (entspricht ca. 38 g/m<sup>2</sup> d) erreicht.

Innerhalb des Beckens war diese Abnahme sehr variabel. In den ersten 1,5 Monaten schwankten die Werte in beiden Probenahmetiefen entlang der Fließstrecken extrem. In Phase A (Sommer) waren die Abnahmen der Sulfatfrachten bei der Tiefe von 15 cm höher als bei der Tiefe von 25 cm. Diese Werte sanken entlang der Fließstrecke in beiden Tiefen gleichmäßig ab.

Im weiteren Versuchsverlauf (nach 1,5 Monaten) glichen sich diese anfänglichen Unterschiede im Wesentlichen an, so dass unabhängig von der Versuchsphase, der Fließstrecke und der Probenahmetiefe keine wesentlichen Frachtunterschiede mehr ermittelt wurden.

Im HP und SF glichen sich die Werte denen des SSF an (siehe Abb. 4.1-5). Während des Versuchsverlaufs waren Unterschiede zwischen den Frachten innerhalb der Becken SSF, HP und SF in den beiden Probenahmetiefen von 15 und 25 cm zu beobachten, wobei die Werte von HP an gleichen Probenahmepunkten niedriger lagen als bei SSF und SF. Im Gegensatz zu den Ergebnissen innerhalb des Beckens waren die Werte im Ablauf von HP höher als die Ablaufwerte von SSF und SF.



**Abb. 4.1-5:**  $\text{SO}_4^{2-}$ -Frachten des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe ( $d_0=02.05.2008$ )

#### 4.1.6 Kohlenstoffkonzentration

Wie im Abschnitt 2.3.1 dargestellt, dienen als organische Kohlenstoffquelle Rhizodepositionsprodukte, die im Wurzelraum bei der mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion als Substrat verwendet werden können, wobei Sulfid und Carbonatpuffer entstehen.

Die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage des Modellabwassers auf die Kohlenstoffkonzentrationen sind in der Abb. 4.1-6 dargestellt.

Es zeigte sich bei den Kohlenstoffkonzentrationen keine deutliche Tendenz der Ablaufwerte des SSF (siehe Abb. 4.1-6 SSF). Während der Versuchsphase A (Sommer) betrugen die durchschnittlichen Kohlenstoffkonzentrationen  $4,16 \pm 1,95$  mg/L; während der Versuchsphase B (Herbst) lagen die Werte bei ca.  $2,55 \pm 0,56$  mg/L.

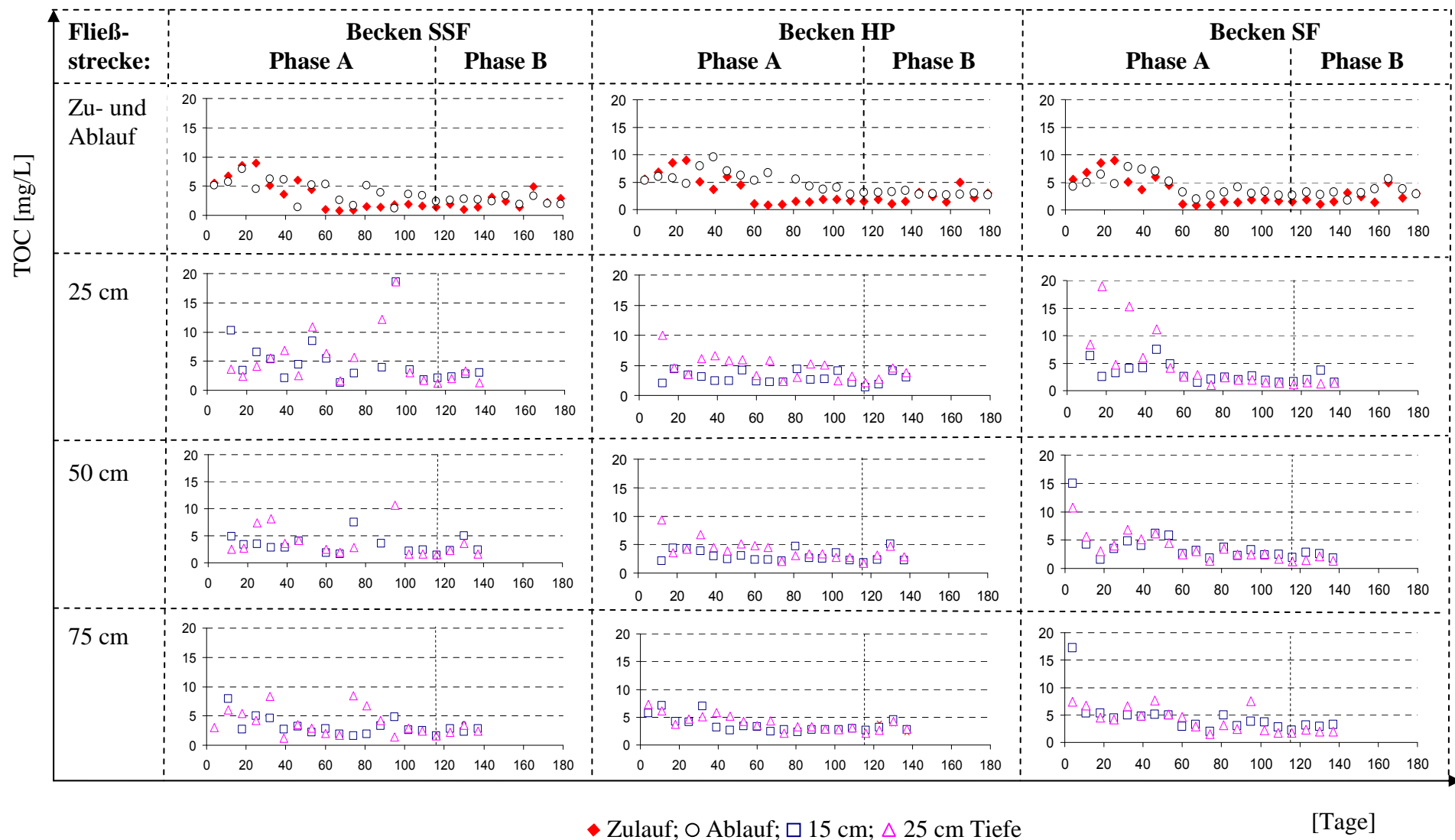
Innerhalb des Beckens waren diese Werte in einigen Fällen größer als im Ablauf. Zwischen den Tagen 75 bis 100 schwankten die Werte bei den beiden Probenahmetiefen von 15 und 25 cm nach 25 cm und 50 cm der Fließstrecke extrem. Die Werte lagen nach 25 cm und 50 cm Fließstrecke bei der Probenahmetiefe von 15 cm niedriger als bei der Tiefe von 25 cm.

Im weiteren Versuchsverlauf (nach ca. 3,5 Monaten) glichen sich diese anfänglichen Unterschiede im Wesentlichen an.

Im HP und SF zeigte sich kein ausgeprägter Einfluss der Betriebsdauer bzw. -phase (A und B), der Fließstrecke und der Probenahmetiefe auf die Kohlenstoffkonzentrationen (siehe Abb. 4.1-6).

Während des Versuchsverlaufs waren nur geringfügige Unterschiede zwischen den Konzentrationen in den Abläufen von SSF, HP und SF zu beobachten. Die Werte von HP lagen im Ablauf etwas höher als in SSF und SF.





**Abb. 4.1-6:** TOC-Konzentration des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe ( $d_0=02.05.2008$ )

#### 4.1.7 Sauerstoffkonzentration

Der Sauerstoff im Porenwasser von Pflanzenklärsystemen wird zu einem Teil von den Pflanzen selbst eingebracht bzw. diffundiert durch die ungesättigte Bodenzone. Als Oxidationsmittel wirkt der Sauerstoff sehr stark auf die Redoxprozesse in den Pflanzenklärsystemen, wovon auch die dissimilatorischen Sulfatreduktionsprozesse beeinflusst werden.

In Abb. 4.1-7 sind die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Sauerstoffkonzentration des Modellabwassers dargestellt.

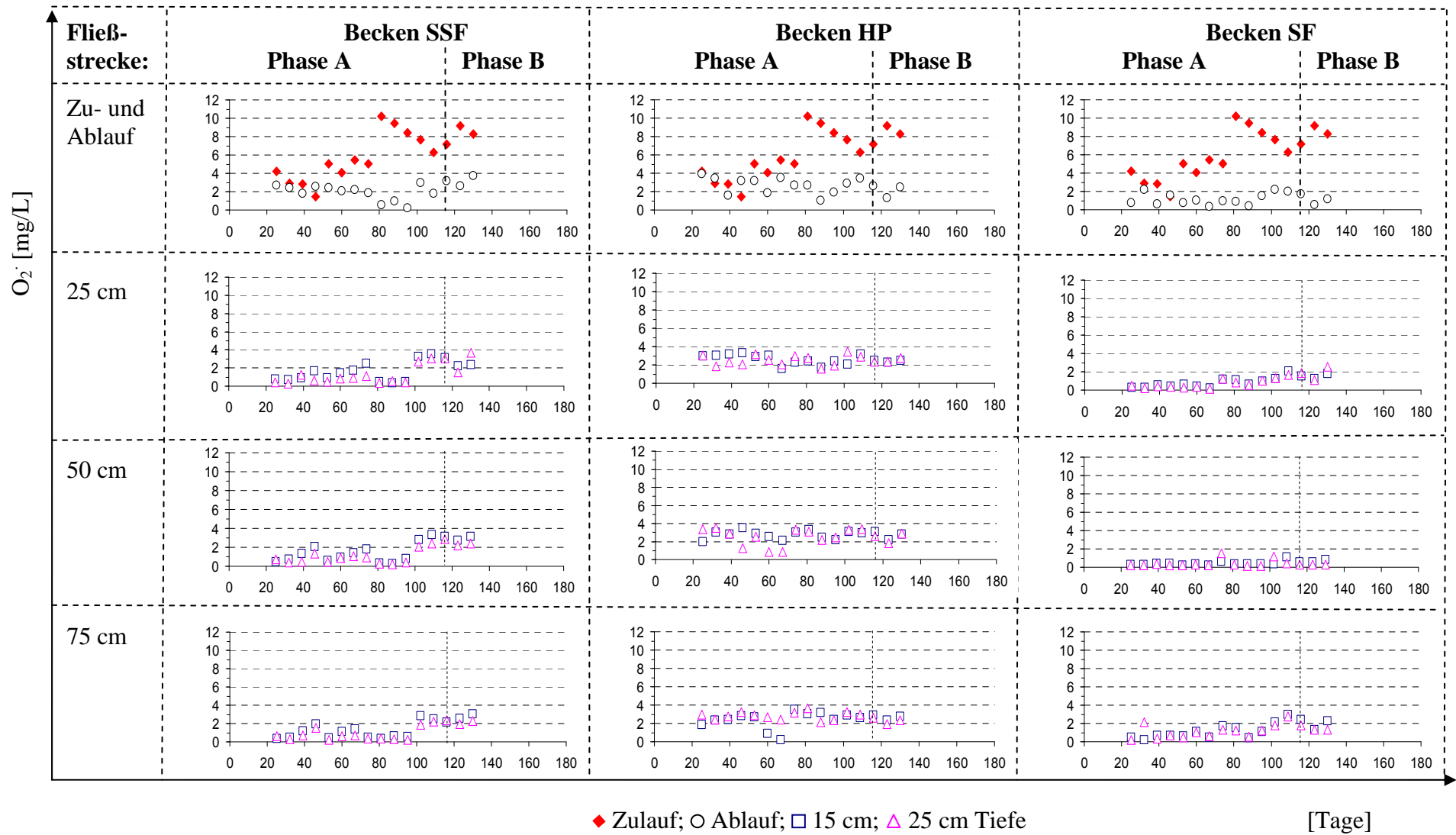
Es zeigte sich bei den Sauerstoffkonzentrationen ein deutlicher Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Ablaufwerte des SSF (siehe Abb. 4.1-7 SSF). Während der Versuchsphase A (Sommer) lag die Sauerstoffkonzentration bei ca.  $2,0 \pm 0,8$  mg/L; während der Versuchsphase B (Herbst) betrug der Wert ca.  $3,2 \pm 0,6$  mg/L.

Innerhalb des Beckens waren die Konzentrationen niedriger als im Ablauf. In den ersten 3 Monaten lagen die Werte bei den beiden Probenahmetiefen von 15 und 25 cm und entlang der Fließstrecke niedriger als in den folgenden Monaten. Entlang der Fließstrecke lagen die Werte bei der Probenahmetiefe von 25 cm niedriger als bei der Tiefe von 15 cm.

Im weiteren Versuchsverlauf (nach 3 Monaten) lagen die Werte im Wesentlichen höher als die anfänglichen Konzentrationen.

Im HP und SF glichen sich die Werte an die des SSF an (siehe Abb. 4.1-7).

Während des Versuchsverlaufs waren Unterschiede zwischen den Konzentrationen in SSF, HP und SF nicht nur innerhalb des Beckens in den beiden Probenahmetiefen von 15 und 25 cm zu beobachten, sondern auch im Ablauf. Im SF lagen die Werte an gleichen Probenahmepunkten niedriger als beim SSF. Im Vergleich zu den Ergebnissen hinsichtlich des HP waren diese jedoch höher. Insbesondere lagen die Sauerstoffkonzentrationen in den beiden Tiefen nach einer Fließstrecke von 50 cm sehr niedrig.

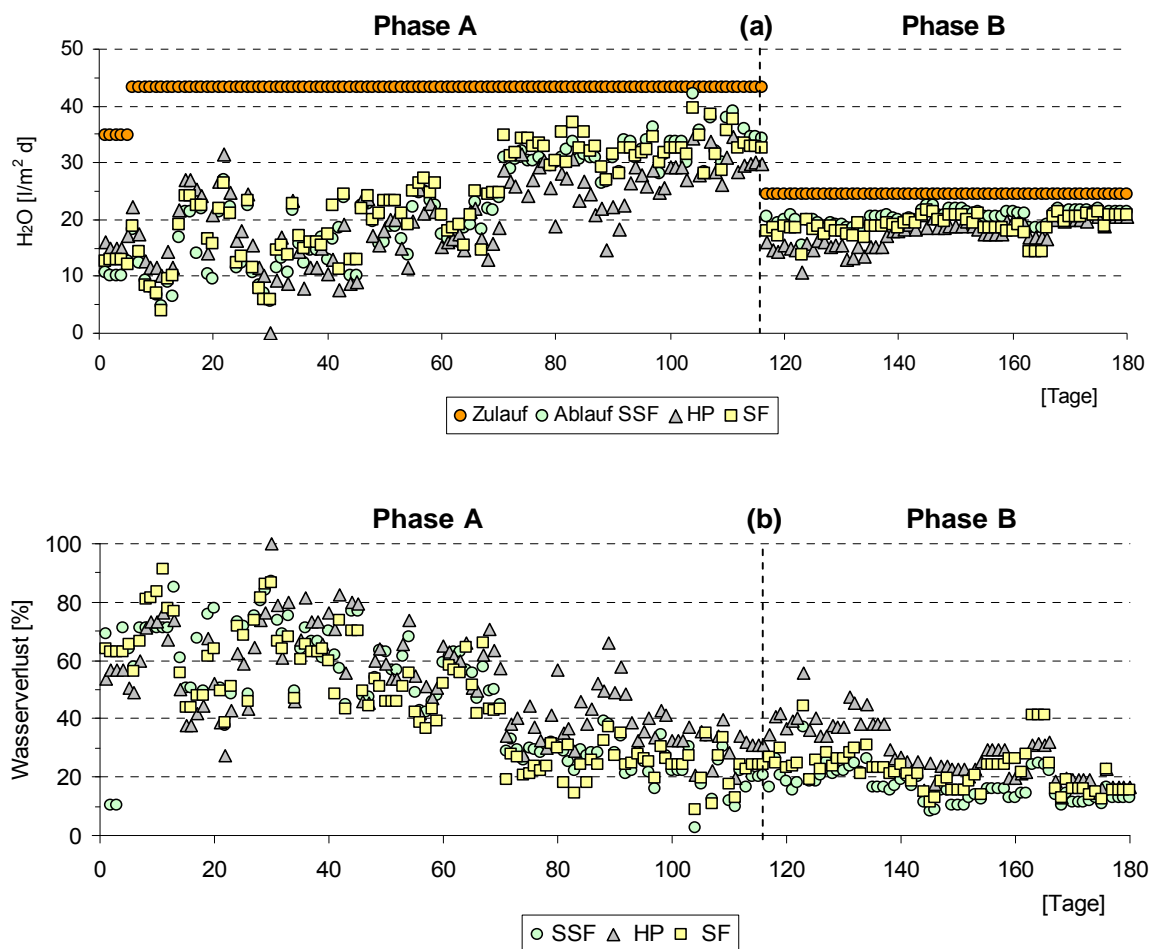


**Abb. 4.1-7:**  $O_2$ -Konzentration des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe ( $d_0=02.05.2008$ )

#### 4.1.8 Bilanzierung der Wasserfrachten der Becken

Grundvoraussetzung für die Bilanzierung der spezifischen Stoffumsetzungsraten ist die genaue Kenntnis der Wasserzu- und –ablaufsraten der Versuchsbecken. Die Differenz ergibt sich im Wesentlichen durch die Transpiration der Pflanzen und im geringeren Maße durch die Evaporation über die Oberfläche.

Die Ergebnisse zum spezifischen und prozentualen Wasserverlust (Evapotranspiration) sind in Abb. 4.1-8 dargestellt.



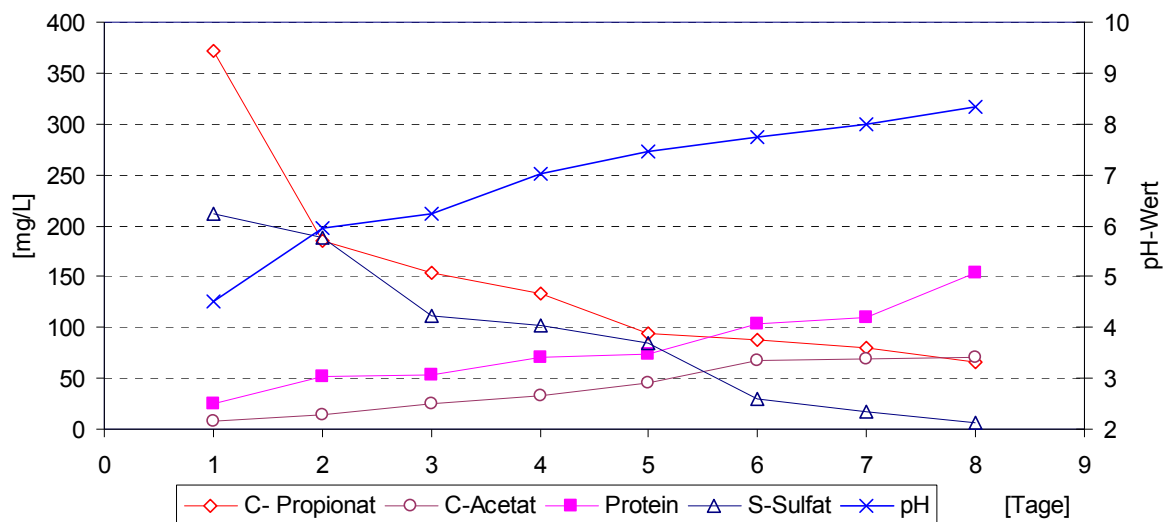
**Abb. 4.1-8:** Flächenspezifische Wasserzulauf- und –ablaufmengen a) und prozentualer Wasserverlust b) der Becken (mit Zulaufvolumenströmen von 43,2 l/m<sup>2</sup>d in Phase A und 24,48 l/m<sup>2</sup>d in Phase B; d<sub>0</sub> = 02.05.2008)

Während zu Anfang der Versuchsphase A (in der Sommerzeit, spezifische hydraulische Fracht von 43,2 l/m<sup>2</sup>d) der Wasserverlust bis zu 90% betrug, verringerte er sich nach ca. 70 Tagen auf ca. 20 bis 30%. Eine Halbierung der hydraulischen Fracht und damit eine Verdopplung der hydraulischen Verweilzeit in der Versuchsphase B (in der Herbstzeit) zeigte keinen wesentlichen Einfluss auf den prozentualen Wasserverlust.

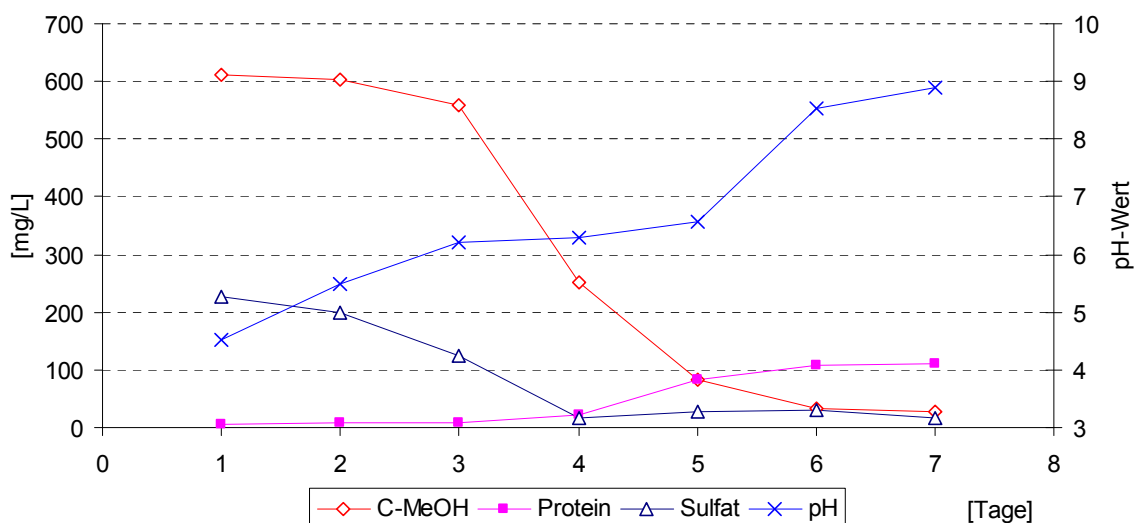
## 4.2 Untersuchungen zur Behandlung eines Modellabwassers durch Stimulation autotropher Sulfatreduzierer in Laborbioreaktoren

### 4.2.1 Sulfatreduktion unter Wasserstoffverbrauch durch die Anreicherungskulturen SRBMM 111-2 und SRBPM 111-2

Es wurden zwei Anreicherungskulturen verwendet (siehe Material und Methoden). Zunächst sollte überprüft werden, ob die darin enthaltenen Bakterien in der Lage sind, Wasserstoff als Elektronendonator für die Sulfatreduktion, und Methanol bzw. Propionat als Kohlenstoffquelle zu verwenden.



**Abb. 4.2-1:** Wachstum (Zunahme der Proteinkonzentration) Abnahme der Sulfat- und Propionatkonzentration bzw. Acetatbildung in der Anreicherungskultur SRBPM 111-2



**Abb. 4.2-2:** Wachstum (Zunahme der Proteinkonzentration) und Abnahme der Methanol- bzw. Sulfatkonzentration in der Anreicherungskultur SRBMM 111-2

Bei der Kultivierung im Sulfatreduzierermedium (SRM) konnten sowohl in der Kultur SRBPM 111-2 (mit Propionat als C-Quelle, siehe Abb. 4.2-1) als auch in der Kultur SRBMM 111-2 (mit Methanol als C-Quelle, siehe Abb. 4.2-2) eine Abnahme der Methanol-, Propionat- und Sulfatkonzentration sowie eine Zunahme der Proteinkonzentration und des pH-Wertes beobachtet werden.

Überraschenderweise wurde im Unterschied zur Kultur SRBMM 111-2 während der Kultivierung von SRBPM 111-2 Acetat gebildet.

Während der Kultivierung im SRM wurde ein schwarzer Niederschlag gebildet (Eisensulfide).

#### **4.2.2 Substratverwertung und Produktbildung bei der kontinuierlichen Kultivierung von SRBMM 111-2 und SRBPM 111-2**

Die wichtigsten Charakteristika der Fermentationsprozesse in beiden kontinuierlichen Kultivierungen sollten im Hinblick auf die zum Wachstum bzw. zur Sulfatreduktion genutzten Substrate usw. untersucht werden.

##### **Bakterienwachstum und Sulfatreduktionsrate**

Es erfolgte die Charakterisierung des Bakterienwachstums der beiden Anreicherungskulturen unter kontinuierlichen Fermentationsbedingungen bei verschiedenen hydraulischen Verweilzeiten (VWZ) (Versuchsphasen).

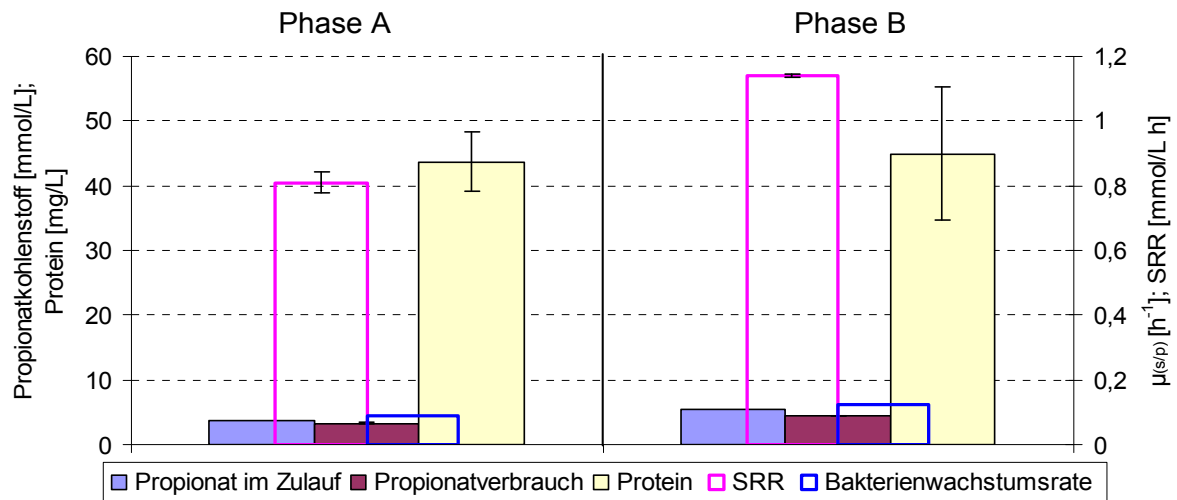
Die erste Versuchsreihe mit der Anreicherungskultur SRBPM 111-2 wurde bei einer H<sub>2</sub>-Begasungsrate von 1 L/h bei zwei verschiedenen VWZ (Phasen) und mit unterschiedlichen Propionatkonzentrationen realisiert, und zwar:

- Phase A: VWZ von 0,47 Tagen und einer Propionatkohlenstoffkonzentration im Zulauf von 3,7 mmol/L.
- Phase B: VWZ von 0,33 Tagen und einer Propionatkohlenstoffkonzentration im Zulauf von 5,4 mmol/L.

Die Ergebnisse zum Bakterienwachstum, den Propionatkohlenstoffkonzentrationen und der Sulfatreduktionsrate im Reaktor sind in der Abb. 4.2-3 dargestellt.

Im Untersuchungszeitraum wurde ein durchschnittlicher Propionatkohlenstoffverbrauch von 3,34 mmol/L bei Phase A und von 4,56 mmol/L Phase B festgestellt, entsprechend einem Verhältnis von 90% und 84,5%. Während die durchschnittlichen Proteinkonzentrationen in Phase A  $43,7 \pm 4,6$  mg/L und in Phase B mit höheren Ver-

dünnungsrate (d.h. geringere VWZ)  $45 \pm 10,3$  mg/L betrugen, erreichten die durchschnittlichen Bakterienwachstumsraten  $0,089$  und  $0,126 \text{ h}^{-1}$  bzw. die durchschnittlichen Sulfatreduktionsraten ca.  $0,81$  und  $1,14 \text{ mmol/L h}$ .



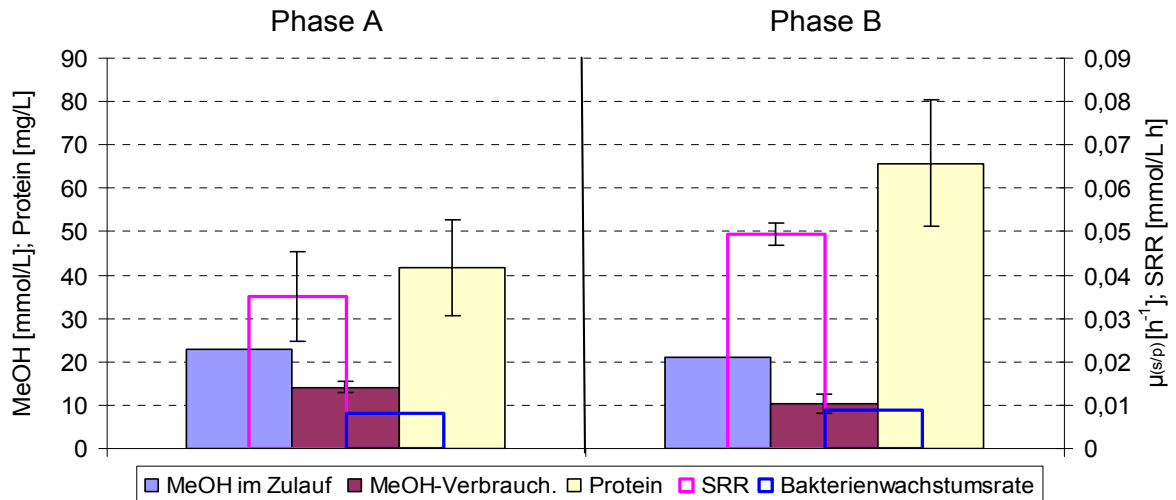
**Abb. 4.2-3:** Beziehungen zwischen Propionatkohlenstoffkonzentration im Zulauf bzw. Propionatkohlenstoffverbrauch, Proteinkonzentration, Sulfatreduktionsrate (SRR) und Bakterienwachstumsrate ( $\mu_{(s/p)}$ ) bei Phase A (VWZ von 0,47 Tagen) und Phase B (VWZ von 0,33 Tagen); (Wasserstoffvolumenstrom von 1L/h)

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen waren die Schwankungen der Proteinkonzentrationen relativ hoch. In der Versuchsphase A lag die Proteinkonzentration im Bereich von 35,5 bis 116 mg/L und in der Versuchsphase B im Bereich von 17,9 bis 64,7 mg/L. Während in Phase A die Sulfatreduktionsrate (SSR) im Bereich von 0,67 bis 0,85 mmol/L h lag, erreichte sie in Phase B 0,7 bis 1,23 mmol/L h.

Die Untersuchungen mit der Anreicherungskultur SRBMM 111-2 wurden mit gleicher Wasserstoff-Begasungsrate, aber unterschiedlichen Konzentrationen an Methanol und bei unterschiedlichen hydraulischen Verweilzeiten (Durchflusssraten) des Modellabwassers (künstliches AMD) durchgeführt, und zwar:

- Phase A: VWZ von 5,2 Tagen und MeOH-Konzentration im Zulauf von 23,16 mmol/L
- Phase B: VWZ von 4,7 Tagen und MeOH-Konzentration im Zulauf von 21,13 mmol/L.

Die Ergebnisse (siehe Abb. 4.2-4) zeigen einen durchschnittlichen Methanolverbrauch von  $14,05 \pm 1,3$  mmol/L in Phase A und von nur  $10,27 \pm 2,1$  mmol/L in Phase B (mit höherer Verdünnungsrate, d.h. geringerer VWZ im Reaktor). Das entspricht einem Anteil von 61% (Phase A) und 49% (Phase B) des zugeführten Methanols.



**Abb. 4.2-4:** Beziehungen zwischen Methanolkonzentration im Zulauf bzw. Methanolverbrauch, Proteinkonzentration, Sulfatreduktionsrate (SRR) und Bakterienwachstumsrate ( $\mu_{(s/p)}$ ) bei Phase A (VWZ von 5,2 Tagen) und Phase B (VWZ von 4,7 Tagen); (Wasserstoffvolumenstrom 1L/h)

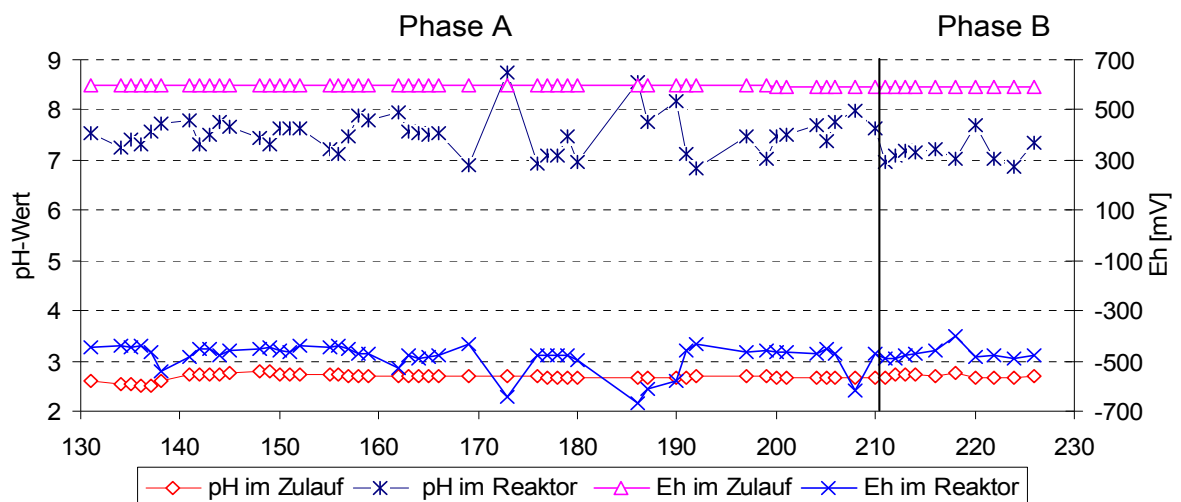
Die durchschnittlichen Proteinkonzentrationen in Phase A und B waren  $41,56 \pm 11,6$  mg/L bzw.  $65,79 \pm 14,48$  mg/L; hierbei lag in Phase A die Proteinkonzentration im Bereich von 19,2 bis 64,7 mg/L und in Phase B im Bereich von 41,6 bis 93,9 mg/L. Die Bakterienwachstumsraten waren sehr ähnlich mit  $0,008 \text{ h}^{-1}$  (Phase A) und  $0,009 \text{ h}^{-1}$  (Phase B). Im Vergleich zu den Untersuchungen mit Propionat waren die durchschnittlichen SRR mit Methanol als Substrat geringer und betrugen 0,035 für Phase A und 0,05 mmol/L h für Phase B. Die SRR lagen in der Versuchsphase A im Bereich von 0,02 bis 0,037 und in der Versuchsphase B von 0,028 bis 0,07 mmol/L h.

### Redoxpotential und pH-Werte

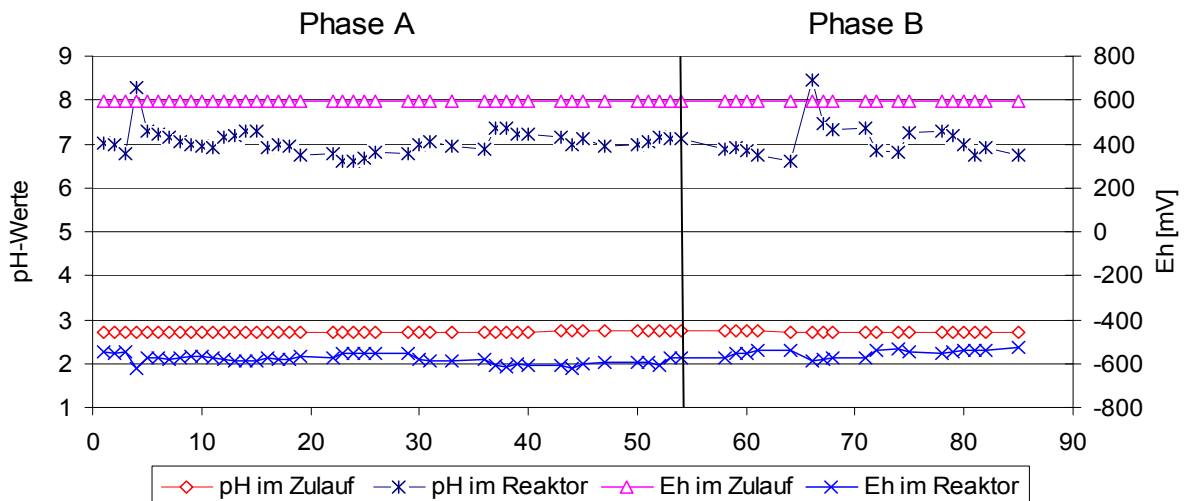
Wie im obigen Abschnitt dargestellt, lagen offensichtlich für Sulfatreduktionsprozesse günstige Bedingungen in den Reaktoren vor; es muss also vorwiegend ein negatives Redoxpotential unterhalb von -217 mV vorgelegen haben (Kümmel und Papp 1990; Köhler und Völsger 1998). Durch die entstandenen Sulfide bzw. durch das Carbonat wurde der pH-Wert erhöht und Schwermetallionen durch die Sulfidfällungen entfernt. Die bei den Versuchen mit der Anreicherungskultur SRBPM 111-2 erzielten Ergebnisse (siehe Abb. 4.2-5) zeigten ein durchschnittliches Redoxpotential von  $-482 \pm 55$  mV bei Phase A und  $-472 \pm 27$  mV bei Phase B, bei einem Redoxpotential im Zulauf von + 598 mV. Infolge der metabolischen Aktivität der Mikroorganismen erhöhte sich der durchschnittliche pH-Wert von 2,7 im Zulauf auf  $7,53 \pm 0,38$  in Phase A und  $7,15 \pm 0,23$  in Phase B. Die pH-Werte lagen in Phase A im Bereich von 6,84 bis 8,76 und



in Phase B im Bereich 6,56 bis 7,68. Diese Ergebnisse können dahingehend interpretiert werden, dass die vorliegenden Bedingungen für die mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion geeignet waren. Obwohl die Zulaufvolumenströme von einer VWZ von 0,47 auf eine VWZ von 0,33 Tage um das 1,5 fache erhöht wurden, veränderten sich die durchschnittliche pH-Werte und das Redoxpotential kaum; der pH-Wert sank um ca. 0,4 Einheiten ab und das Redoxpotential stieg um ca. 10 mV an.



**Abb. 4.2-5:** Beziehungen zwischen Redoxpotential und pH-Wert im Reaktor mit Propionat als C-Quelle und einer VWZ von 0,47 Tagen (Phase A) bzw. 0,33 Tagen (Phase B)



**Abb. 4.2-6:** Beziehungen zwischen Redoxpotential und pH-Wert im Reaktor mit Methanol als C-Quelle während der Phase A (VWZ von 5,2 Tagen) und Phase B (VWZ von 4,7 Tagen)

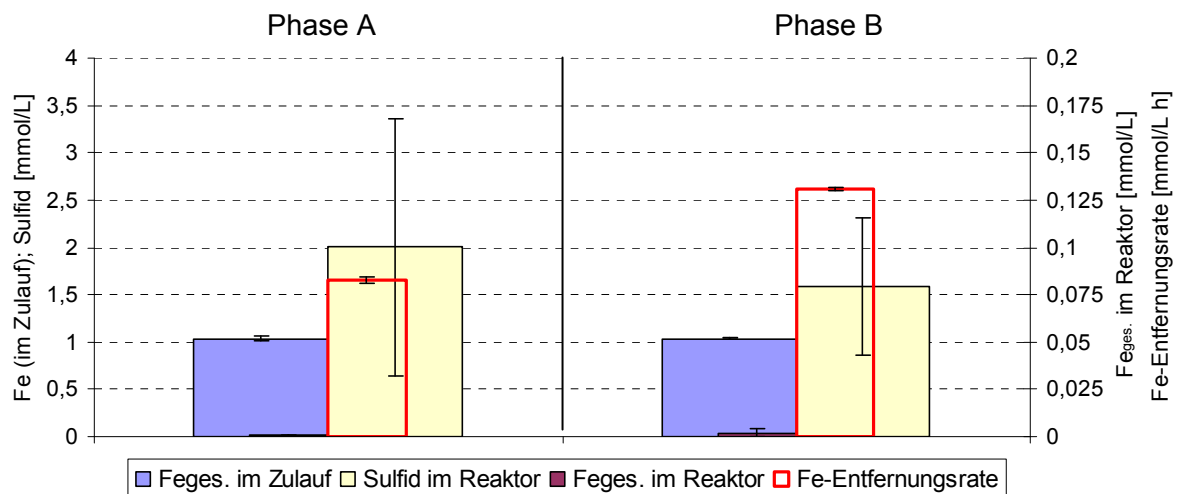
Die bei den Untersuchungen mit der Anreicherungskultur SRBMM 111-2 (mit Methanol als C-Substrat) erzielten Ergebnisse zeigen ebenfalls Veränderungen der pH-Werte und der Redoxpotentiale durch die mikrobiellen Sulfatreduktionsprozesse (siehe Abb. 4.2-6). In der Phase A war das Redoxpotential relativ stabil mit  $-581 \pm 20$  mV

und der pH-Wert erhöhte sich von 2,7 auf  $7,04 \pm 0,28$ . In der Phase B war das Redoxpotential vergleichbar ( $-552 \pm 18$  mV) und auch der pH-Wert veränderte sich nur geringfügig auf  $7,08 \pm 0,42$ . Der höchste pH-Wert im Untersuchungszeitraum war 8,47 und der geringste 6,59.

### Schwermetallentfernungsrate im Reaktor am Beispiel von Eisen

Aufgrund der niedrigen Löslichkeitsprodukte von Schwermetallsulfiden erfolgte eine Schwermetallentfernung aus der Lösung durch die bei der mikrobiellen Sulfatreduktion entstandenen Sulfide. In den Abbildungen 4.2-7 und 4.2-8 sind die durchschnittlichen Eisen- und Sulfidkonzentrationen im Zulauf bzw. in den Reaktoren dargestellt. Die Ergebnisse aus den Versuchen mit SRBPM 111-2 (siehe Abb 4.2-7) zeigen eine vollständige Eisenentfernung in beiden Versuchsphasen und relativ hohe Konzentrationen an Sulfid in der Reaktorlösung.

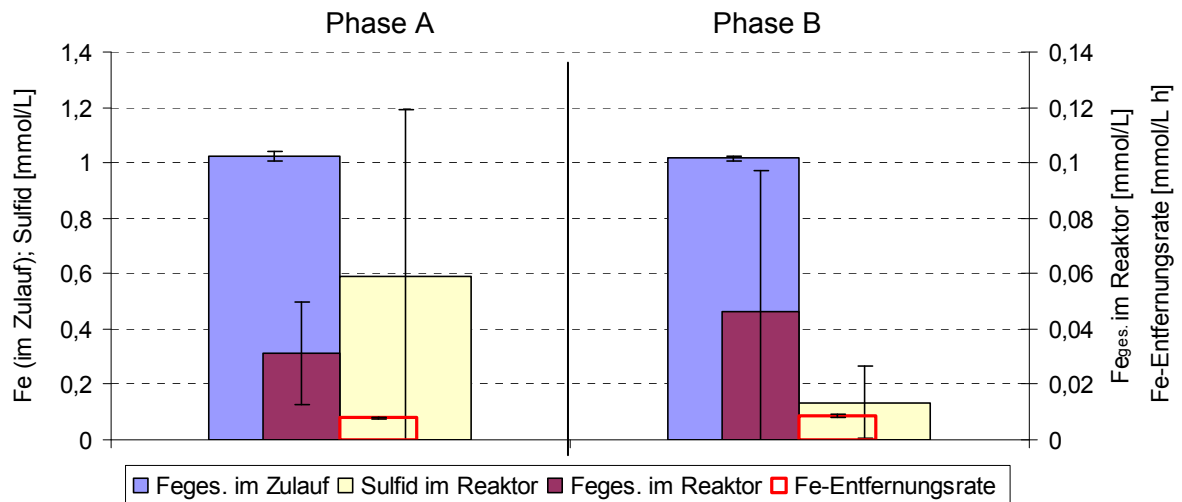
In beiden Versuchsphasen erreichte die Eisenkonzentration im Reaktor nur 0,03 bis 0,1 mg/L, während die Zulaufkonzentration 58 mg/L betrug. Die Eisenentfernungsrate erreichte 0,083 mmol/L h (4,65 mg/L h) und 0,13 mmol/L h (7,32 mg/L h) in Phase A und B. In Phase A war die Sulfidkonzentration höher ( $2,0 \pm 1,4$  mmol/L) als in Phase B ( $1,58 \pm 0,72$  mmol/L).



**Abb. 4.2-7:** Beziehungen zwischen Eisen- und Sulfidkonzentration bzw. Eisenentfernungsrate im Reaktor mit Propionat als C-Quelle bei Phase A (VWZ von 0,47 Tagen) und Phase B (VWZ von 0,33 Tagen)

Die bei den Versuchen mit SRBMM 111-2 erzielten Ergebnisse (siehe Abb 4.2-8) zeigten ähnlich ausgeprägte Eisenentfernungsraten in beiden Phasen. Die Eisenentfernungsraten betrugen 0,008 mmol/L h (0,44 mg/L h) und 0,009 mmol/L h (0,48

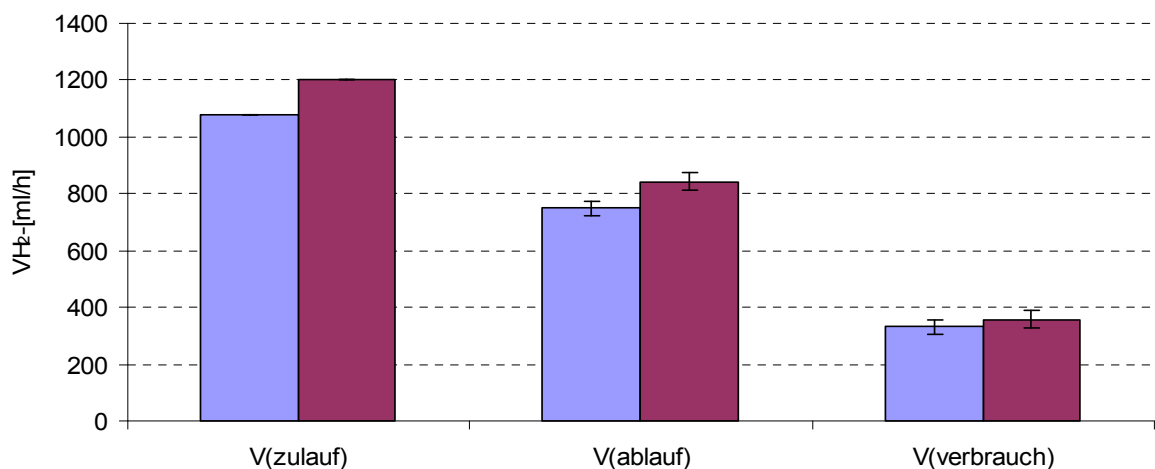
mg/L h) in Phase A und B, während die Eisenkonzentrationen in den Fermentationslösungen sehr gering waren mit  $1,76 \pm 1,03$  mg/L (0,03 mmol/L) in Phase A und  $2,59 \pm 2,85$  mg/L (0,046 mmol/L) in Phase B. Trotzdem betrug die Konzentration an gelöstem Gesamtsulfid in Phase A  $0,59 \pm 0,6$  mmol/L und in Phase B nur  $0,13 \pm 0,12$  mmol/L.



**Abb. 4.2-8:** Beziehungen zwischen Eisen- und Sulfidkonzentration bzw. Eisenentfernungsrate im Reaktor mit Methanol als C-Substrat bei Phase A (VWZ von 5,2 Tagen) und bei Phase B (VWZ von 4,7 Tagen)..

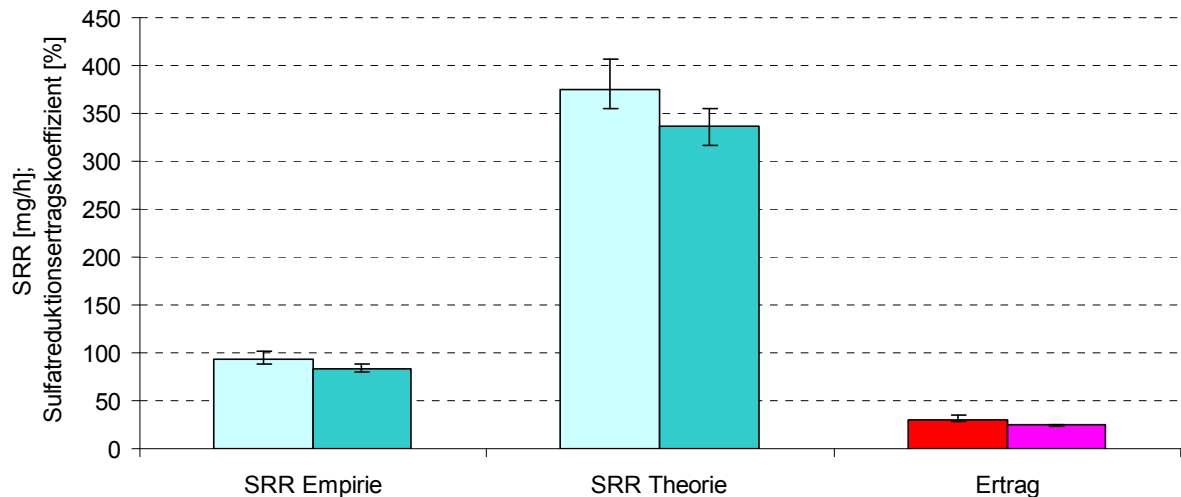
### 4.2.3 Wasserstoff als Elektronendonator

Bei den Versuchen zur autotrophen dissimilatorischen Sulfatreduktion mit Wasserstoff als Elektronendonator und organischen Verbindungen als C-Quelle für das Bakterienwachstum wurde der Wasserstoffverbrauch bestimmt.



**Abb. 4.2-9:** Wasserstoffmenge im Zu- und Ablauf bzw. Verbrauch beim kontinuierlichen Fermentationsversuch und einer VWZ von 0,33 Tagen (mit Propionat als C-Quelle)

Die Versuche mit der Anreicherungskultur SRBPM 111-2 (Propionat als C-Substrat) erfolgten bei unterschiedlichen Wasserstoffvolumenströmen und bei zwei verschiedenen hydraulischen Verweilzeiten, aber mit konstanter Zusammensetzung der Nährlösung.



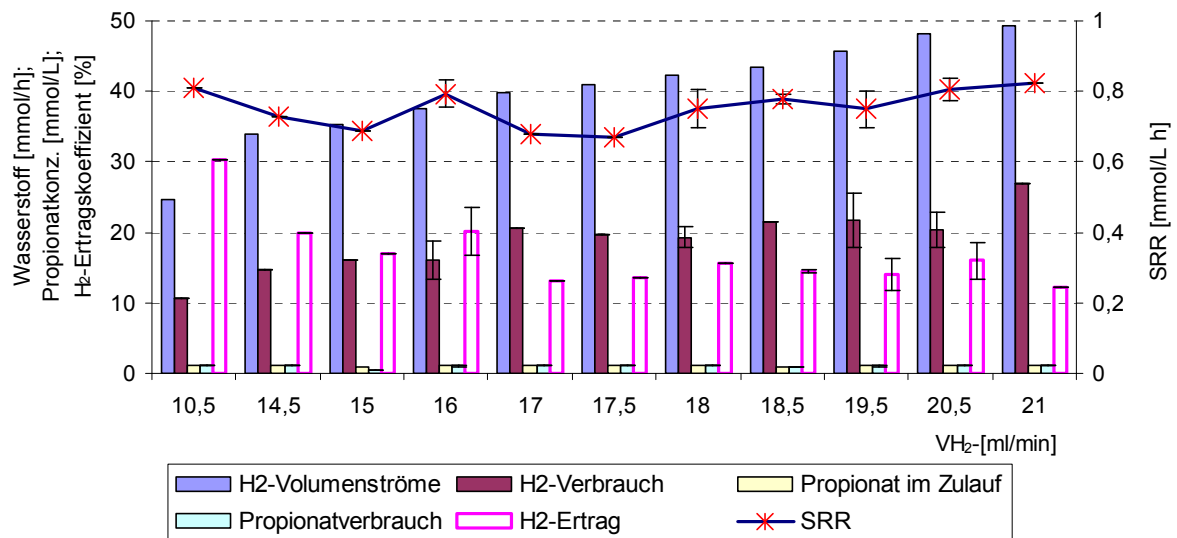
**Abb. 4.2-10:** Sulfatreduktionsertragskoeffizient beim kontinuierlichen Fermentationversuch mit einer VWZ von 0,33 Tagen, bei Wasserstoffvolumenströmen von 18 und 20 ml/min (mit Propionat als C-Quelle)

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Wasserstoffvolumenströmen von 18 und 20 ml/min nur ein Anteil von ungefähr von 6,5 bis 7 mmol  $H_2$  pro Stunde für die Sulfatreduktion verbraucht wurde (Abb.4.2-9). Durch Umrechnung ergab sich ein durchschnittlicher Wasserstoffertragskoeffizient für die Sulfatreduktion von ca. 30% bei einer Begasung mit 18 ml/min und von ca. 25% bei einer Begasung mit 20 ml/min (siehe Abb.4.2-10).

#### 4.2.4 Einfluss der Wasserstoffvolumenströme auf die Sulfatreduktion

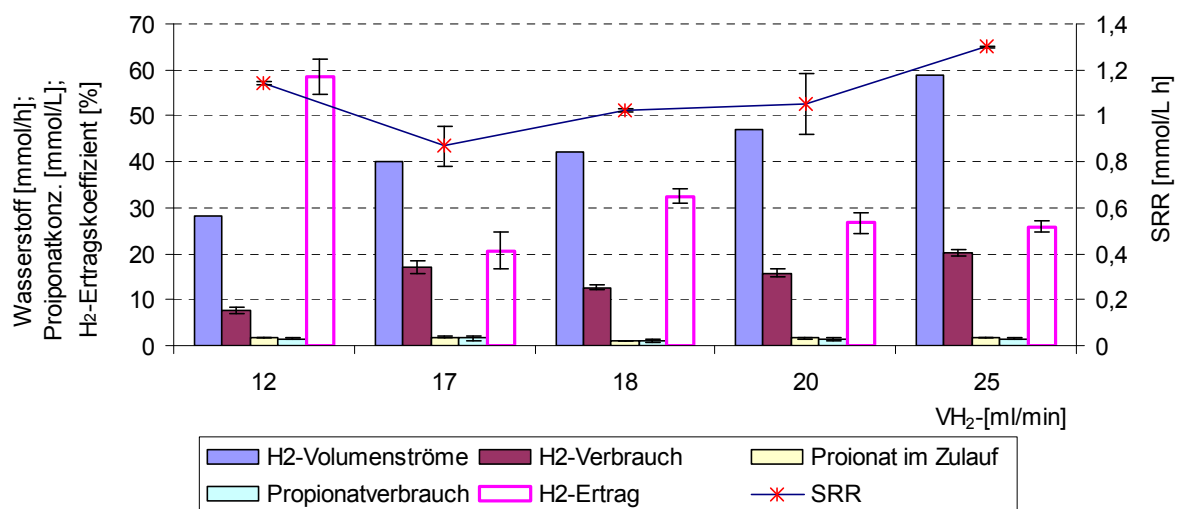
Aufgrund der in Abschnitt 4.2.3 gezeigten Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass einerseits der Wasserstoff als Elektronendonator eine sehr wichtige Rolle bei den Sulfatreduktionsprozessen spielt, und andererseits auch als Gasträger zur  $H_2S$ -Entfernung aus der Lösung durch Strippung dient und so toxische Effekte vermindert. In weiteren Experimenten sollte zunächst untersucht werden, welche Wasserstoffvolumenströme zur optimalen Unterstützung der mikrobiellen Sulfatreduktion geeignet sind, indem bei unterschiedlichen Verweilzeiten bzw. unterschiedlichen Nährlösungskonzentrationen der Wasserstoffvolumenstrom verändert wurde.

In den Abbildungen 4.2-11 und 4.2-12 sind die Beziehungen zwischen unterschiedlichen Wasserstoffvolumenströmen und der Sulfatentfernungsrates sowie die Wasserstoffertragskoeffizienten bei den Verweilzeiten von 0,47 und 0,33 Tage dargestellt.



**Abb. 4.2-11:** Beziehungen zwischen H<sub>2</sub>-Volumenströmen bzw. H<sub>2</sub>-Verbrauch, Sulfatreduktionsrate (SRR) und Wasserstoffertragskoeffizienten bei der VWZ von 0,47 Tagen

Die Ergebnisse (siehe Abb. 4.2-11) zeigen, dass die Erhöhung der Wasserstoffvolumenströme von 10,5 ml/min auf bis zu 21 ml/min bei einer VWZ von 0,47 Tagen die Sulfatreduktionsrate nicht wesentlich beeinflusste, aber die Wasserstoffertragskoeffizienten von 30,38% auf bis zu 12,5% abnahmen.



**Abb. 4.2-12:** Beziehungen zwischen H<sub>2</sub>-Volumenströmen und Wasserstoffertragskoeffizienten bei der VWZ von 0,33 Tagen

Die Ergebnisse der bei einer VWZ von 0,33 Tagen durchgeführten Versuche waren ähnlich wie bei der VWZ von 0,47 Tagen (siehe Abb. 4.2-12). Auch hier beeinflusste die Erhöhung des Wasserstoffvolumenstromes nicht wesentlich die Sulfatreduktionsrate, der Wasserstoffertragskoeffizient nahm jedoch ab.

#### **4.3 Behandlung eines Modellgrubenabwassers im Labor-Wetland unter Wasserstoffzugabe**

Die Konzeption dieses Versuchs bestand in der Charakterisierung des Einflusses des Wasserstoffeintrags in ein Modell-Wetland und der damit verbundenen Stimulation der metabolischen Aktivität der im Wetland vorhandenen sulfatreduzierenden Bakterien.

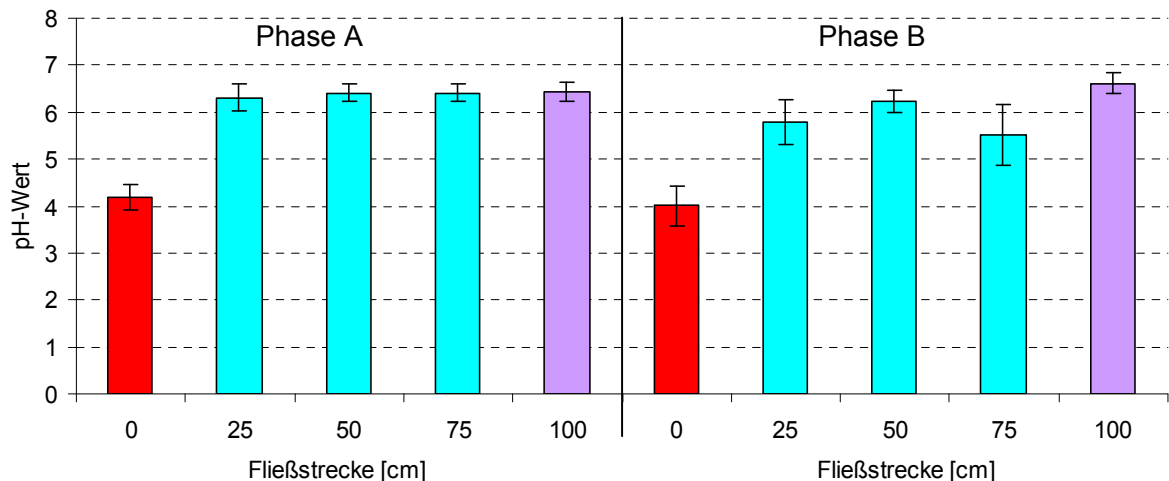
Bei der Versuchsdurchführung wurde das Modell-Wetland mit flotierender Pflanzenmatte mit dem Modellabwasser M-111-3a (Versuchsphase A) und M-111-3b (Versuchsphase B) gefüllt und kontinuierlich mit einem Wasserstoffvolumenstrom von 35 ml/min (Phase A) und 49 ml/min (Phase B) begast; anschließend wurde dieses Modellabwasser kontinuierlich mit einer durchschnittlichen Rate von 4,03 L/d zudosiert. Zudem wurde eine interne Kreislaufrichtung zur besseren Durchmischung mit einer Pumprate von 16 L/d realisiert (siehe Kapitel Material und Methoden).

##### **4.3.1 Einfluss der Wurzelraumpassage des Modellabwassers auf die Wasserparameter**

###### **pH-Wert**

Die Wasserstoffzugabe ins Labor-Wetland bewirkte eine Stimulation der bakteriellen dissimilatorischen Sulfatreduktionsprozesse. Durch die Sulfatreduktion wurde Sulfid gebildet und dieses Produkt reagierte mit Eisen zu Eisensulfid oder Pyrit, was zu einem schwarzen Niederschlag führte. Außerdem wurden Protonen bei der Bildung von Hydrogensulfid-Formen verbraucht, wodurch sich auch der pH-Wert veränderte. Dadurch konnten bestimmte andere Metallionen zu Metallhydroxiden (z.B.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) reagieren und ausfallen.

Die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage des Modellabwassers auf den pH-Wert sind in der Abb. 4.3-1 dargestellt.



**Abb. 4.3-1:** pH-Wert des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Modell-Wetland mit flotierender Pflanzenmatte und Wasserstoffbegasung in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (jeweils n = 6) (Zeitraum 27.07.2009 bis 29.10.2009).

Die Ergebnisse zeigen einen ausgeprägten Einfluss der Wurzelraumpassage auf die pH-Werte des Porenwassers innerhalb des Beckens bzw. auf die Ablaufwerte.

Während der Versuchsdurchführung bei Phase A stieg der durchschnittliche pH-Wert von  $4,2 \pm 0,27$  auf  $6,5 \pm 0,2$  im Ablauf an, und innerhalb des Beckens waren die Werte ähnlich wie im Ablauf.

Während der Versuchsphase B waren die Werte unterschiedlich mit der Fließstrecke gestiegen. Im Ablauf nahm der pH-Wert auf  $6,6 \pm 0,24$  zu. Die pH-Werte innerhalb des Beckens stiegen nach einer Fließstrecke von 25 cm von  $4,0 \pm 0,4$  auf  $5,8 \pm 0,48$ , nach 50 cm auf  $6,23 \pm 0,23$  und nach 100 cm (Ablauf) auf  $6,6 \pm 0,24$  an. Nach einer Fließstrecke von 75 cm war der pH-Wert überraschenderweise um 0,7 Einheiten niedriger als nach einer Fließstrecke von 50 cm (siehe Abb. 4.3.1).

### Redoxpotential und pH-Wert

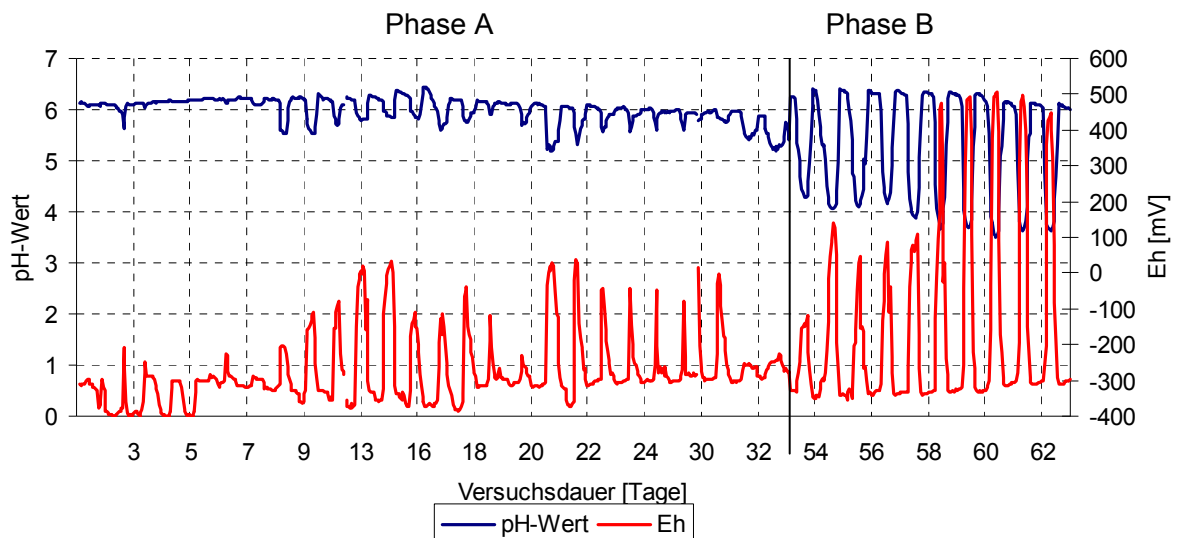
Nach der Nernstschen Gleichung ist das Redoxpotential stark von den in der Lösung befindlichen Konzentrationen an Redoxpaaren wie  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , pH-Wert und anderen Parametern abhängig.

Das Redoxpotential kann durch die folgende Gleichung umgerechnet werden:

$$E_h = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(\text{Ox.})}{C(\text{Red.})} - 0,059 \text{pH} - \frac{0,059}{2} \lg P(\text{H}_2) \quad \text{Gl. 4.3-1}$$

Durch die Gleichung 4.3-1 konnte ermittelt werden, dass sich unter bestimmten Bedingungen (konstante Konzentration an anderen Redoxmitteln im Medium) das Re-

doxpotential um 59 mV ändert, wenn sich der pH-Wert um 1 Einheit ändert. Die Versuchsergebnisse zum Verhalten von Redoxpotential und pH-Wert in Abhängigkeit von der Zeit im Modellwetland sind in der Abb. 4.3-2 dargestellt.



**Abb. 4.3-2:** Beziehungen zwischen Redoxpotential und pH-Wert in Abhängigkeit von der Zeit im Modellwetland mit flotierender Pflanzenmatte und kontinuierlicher Teilstromrezirkulation während der Versuchsphase A und B (jeweils n = 6) (Zeitraum von 27.07.2009 bis 29.10.2009).

Die Ergebnisse zeigen eine negative Korrelation zwischen den Werten des Redoxpotentials und des pH-Werts. Die Grundursache hierfür muss bei den metabolischen Aktivitäten der Pflanzen und denen der Mikroorganismen liegen. Während der anfänglichen Versuchszeit bei Phase A schwankten die Redoxpotentialwerte und pH-Werte nur wenig. Die niedrigsten Redoxpotentiale erreichten -400 mV, während der durchschnittliche pH-Wert ca. 6,2 erreichte (siehe Abb. 4.3-2). Im weiteren Versuchsverlauf schwankten die Redoxpotentialwerte stärker als während der anfänglichen Versuchszeit. Während der Tageszeit waren die Redoxpotentialwerte niedriger als zur Nachtzeit, umgekehrt erreichten die pH-Werte ihr Maximum in den Tagesstunden.

Im Vergleich zu Phase A waren Schwankungen des pH-Wert- und Redoxpotentialverlaufs in Phase B noch stärker vom Tagesverlauf abhängig. Ähnlich wie bei Phase A erreichte der pH-Wert maximal den Wert 6,5, und das niedrigste Redoxpotential betrug -330 mV in den Tagesstunden.

Die Ergebnisse zeigen, dass je höher das Redoxpotential war, desto niedriger blieb der pH-Wert bzw. im Gegenteil je höher der pH-Wert war, umso niedriger war das



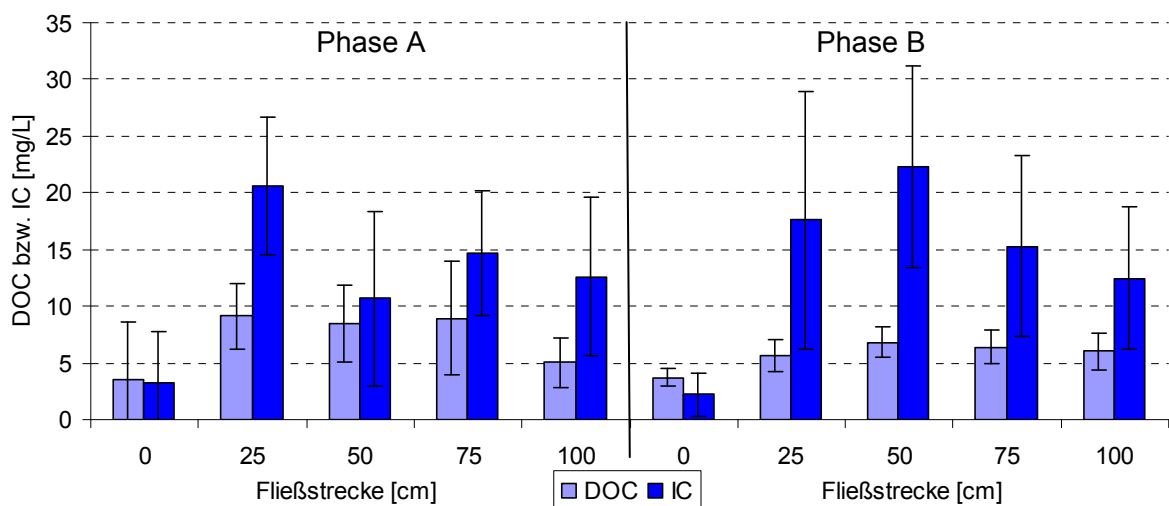
Redoxpotential. Also fand vermutlich während der Tageszeit die Sulfidbildung im stärkeren Maße statt als in den Nachtstunden.

### Konzentration an DOC und IC

Während der dissimilatorischen Sulfatreduktion wird ein Äquivalent eines Elektronendonators verbraucht, wofür organische Verbindungen und Wasserstoff verwendet werden können. Außerdem dienen organische Verbindungen als Kohlenstoffquelle dem Wachstum der bakteriellen Biomasse (Assimilation). Organische Kohlenstoffverbindungen werden bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion mikrobiell zu  $\text{CO}_2$  verstoffwechselt, welches als Puffer dient. Daher sollte der Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Konzentration an DOC und IC des Modellabwassers untersucht werden.

Die Ergebnisse in der folgenden Abb. 4.3-3 zeigen die Konzentrationen an DOC bzw. IC in Abhängigkeit von der Fließstrecke im Modell-Wetland.

Es zeigten sich in beiden Versuchsphasen nur geringe Konzentrationen an DOC im Ablauf. Die durchschnittlichen Werte lagen bei  $5,0 \pm 2,21$  mg/L bei Phase A und  $6,0 \pm 1,61$  mg/L bei Phase B, während der Konzentrationsdurchschnitt beim IC größer war als beim DOC und die Werte um ca.  $12,5 \pm 6,5$  mg/L schwankten.



**Abb. 4.3-3:** Konzentrationen an DOC und IC im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, bei Phase A und B jeweils n = 6)

Innerhalb des Beckens waren die Werte für den DOC höher als im Ablauf. Die Konzentrationen lagen innerhalb der Fließstrecke in Phase A bei Werten zwischen 5 und 9 mg/L. Der IC veränderte sich an den verschiedenen Probennahmestellen. Nach

den Fließstrecken von 25, 50 und 75 cm betrug der durchschnittliche IC  $20,64 \pm 6,07$  mg/L,  $10,67 \pm 7,65$  und  $14,69 \pm 5,53$  mg/L, also wurde bei der Fließstrecke von 50 cm der niedrigste IC beobachtet.

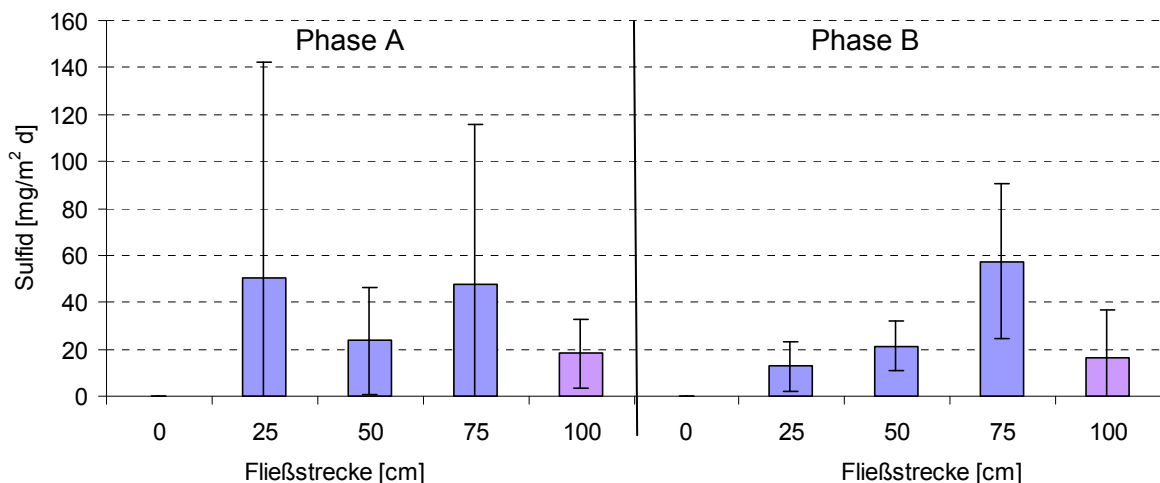
In der anschließenden Versuchsphase B veränderten sich die Konzentrationen an DOC innerhalb des Beckens nur gering; sie lagen um ca.  $6,5 \pm 1,5$  mg/L und waren somit niedriger als bei Phase A. Der IC war wie in der Phase A durchschnittlich höher als der DOC und betrug nach der Fließstrecke von 50 cm  $22,3 \pm 8,91$  mg/L.

### Spezifische Gesamtsulfidbildung

Aufgrund der oben beschriebenen Veränderungen des Redoxpotentials und pH-Werts im Modell-Wetland kann gefolgert werden, dass diese Veränderungen ein Resultat der Sulfidbildung war.

Die in der schwimmenden Pflanzenmatte stattfindende Sulfidbildung in Abhängigkeit von der Fließstrecke wird durch die Abb.4.3-4 verdeutlicht.

Es ist anzunehmen, dass ein Teil des mikrobiell gebildeten Sulfids mit Schwermetallionen zu immobilisierten Metallsulfidfällungen reagiert, ein Teil wird durch die Stripung mit  $H_2$ -Gas als  $H_2S$  entfernt und ein anderer Teil reagiert mit Sauerstoff in Wurzelnähe der Helophyten zu höheren Schwefeloxidationsstufen wie zum Beispiel zu  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  oder  $SO_4^{2-}$ .



**Abb. 4.3-4:** Flächenspezifische Gesamtsulfid-Fracht im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, bei Phase A und B jeweils n = 6)

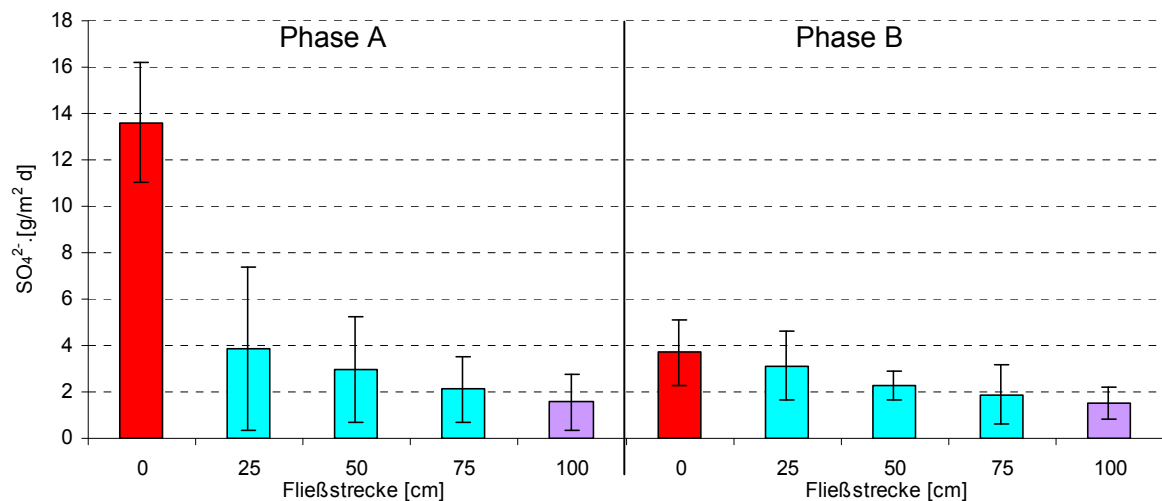
Die Ergebnisse zeigen bei den Gesamtsulfidfrachten einen deutlichen Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Ablaufwerte des Beckens. Während der Versuchsphase

A lag die spezifische durchschnittliche Gesamtsulfidfracht um ca.  $18,17 \pm 14,61 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ , während der Versuchsphase B betrug der Wert  $16,64 \pm 20,27 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ . Innerhalb des Beckens war die Veränderung je nach Messpunkt entlang der Fließstrecke sehr unterschiedlich. Nach einer Fließstrecke von 25 cm bei Phase A schwankten die Werte extrem und durchschnittlich betrug die Gesamtsulfidfracht  $50,53 \pm 92,04 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ . Diese Werte veränderten sich nach den Fließstrecken von 50 cm und 75 cm, wobei die Werte nach 50 cm mit  $23,50 \pm 22,80 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$  niedriger lagen als nach 25 cm. Nach einer Fließstrecke von 75 cm lagen die Werte mit  $47,63 \pm 68,38 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$  ähnlich wie nach 25 cm.

In der anschließenden Versuchsphase B veränderten sich die Verläufe innerhalb des Beckens etwas stetiger. Die Werte stiegen entlang der Fließstrecke an und betrugen  $12,62 \pm 10,38$  nach 25 cm,  $21,34 \pm 10,77$  nach 50 cm und  $57,25 \pm 32,99 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$  nach 75 cm.

### Spezifische Sulfat-Fracht

In der Abb. 4.3-5 sind die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage auf die spezifische Sulfat-Fracht des Modellabwassers unter Wasserstoffzugabe dargestellt.



**Abb. 4.3-5:** Flächenspezifische Sulfatfracht im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, Phase A und B jeweils n = 6)

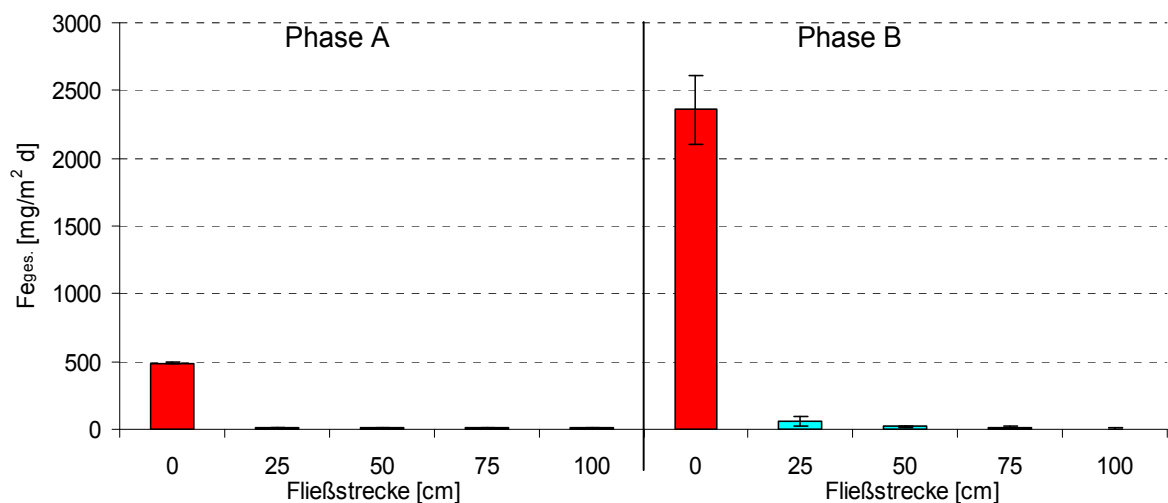
Die Ergebnisse zeigen bei den spezifischen Sulfatfrachten einen ausgeprägten Einfluss auf die Ablaufwerte des Beckens unter diesen Bedingungen. Während der Versuchsphase A nahm die durchschnittliche spezifische Sulfatfracht von  $13,62 \pm 2,6 \text{ g/m}^2 \text{ d}$  auf  $1,90 \pm 1,48 \text{ g/m}^2 \text{ d}$  ab (entspricht 82% Sulfatentfernung); während der

Versuchsphase B sank der Wert von  $3,70 \pm 1,39$  auf  $1,85 \pm 0,81 \text{ g/m}^2 \text{ d}$  (entspricht 50 % Sulfatentfernung).

Innerhalb des Beckens sanken die Werte entlang der Fließstrecke stetig ab. Als Besonderheit ist zu erwähnen, dass sich die Werte an denselben Probenahmestellen in den Phase A und B nur gering unterschieden, während die Sulfatfrachten im Zulauf große Unterschiede aufwiesen (siehe Abb. 4.3-5).

### Spezifische Gesamt-Eisenfracht

Mit Bildung des in der Lösung befindlichen Sulfids durch die Sulfatreduktion werden anschließend die Schwermetall-Ionen durch Ausfällung aus der Lösung entfernt. Es sollten daher Schwermetallfrachten wie Eisen, Zink, Mangan und andere an den Probennahmestellen entlang der Fließstrecke im Becken bestimmt werden. In folgender Abbildung 4.3-6 sind die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Gesamteisenfrachten des Modellabwassers unter Wasserstoffzugabe dargestellt.



**Abb. 4.3-6:** Flächenspezifische Fe<sub>ges.</sub>-Fracht im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, bei Phase A und B jeweils n = 6)

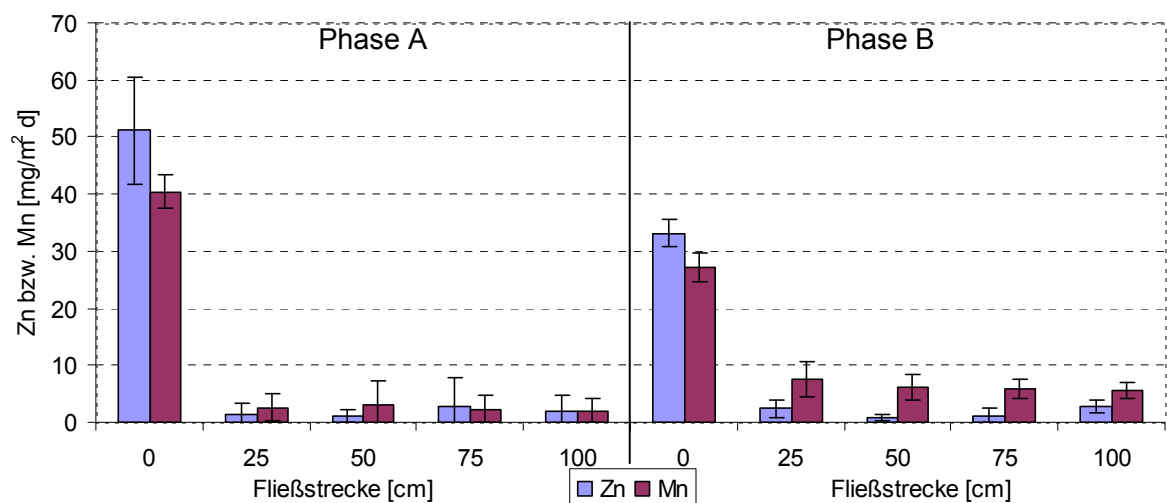
Es zeigt sich bei den Gesamt-Eisenfrachten ein ausgeprägter Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Ablaufwerte des Beckens (nach Fließstrecke 100 cm). Während der Versuchsverläufe nahm die spezifische Gesamt-Eisenfracht fast vollständig ab und lag im Ablauf bei ca. 4 bis 6 mg/m<sup>2</sup> d, während die Werte im Zulauf bei den Phasen A und B bei 0,5 und 2,35 g/m<sup>2</sup> d lagen. Innerhalb des Beckens war diese Veränderung auch sehr ausgeprägt. In den Versuchsphasen A und B lagen die

durchschnittlichen Eisenfrachten bereits nach der Fließstrecke von 25 cm sehr niedrig; auf der weiteren Fließstrecke sanken die Werte weiter auf ein Minimum ab.

### Spezifische Fracht diverser anderer Schwermetalle

In der Abbildung 4.3-7 sind die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Zink- und Manganfracht des Modellabwassers unter Wasserstoffzugabe dargestellt.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen hinsichtlich der Versuche im Teil 1 zeigte sich bei den Zink- und Manganfrachten ein starker Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Ablaufwerte des Beckens. Während der Versuchsphase A wurde die spezifische Zink- und Manganfracht fast vollständig (ca. 96,7% und 95,9%) entfernt, während der Versuchsphase B sanken die Werte etwas weniger, und zwar um ca. 92,2% und 83,1%.



**Abb. 4.3-7:** Flächenspezifische Zink- und Mangan-Fracht im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, bei Phase A und B jeweils n = 6)

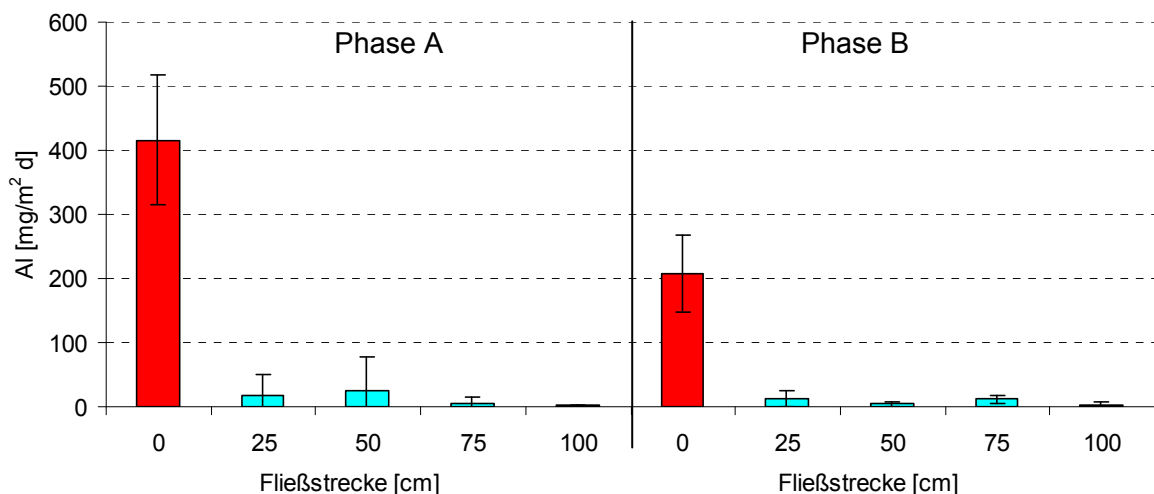
Innerhalb des Beckens konnte diese Veränderung auch so ausgeprägt beobachtet werden. Nach einer Fließstrecke von 25 cm lagen die Werte bei der Zinkfracht niedriger als bei der Manganfracht. Die Zinkentfernung in Versuchsphase A war höher als in Versuchsphase B. Die Werte betrugen bei Phase A 97,3% für Zink und 93,4% für Mangan; in der Versuchsphase B lagen sie bei 93,8% und 72,1%.

## Spezifische Al-Fracht

Neben den oben erwähnten Schwermetallen wurde auch die Aluminiumfracht beobachtet. Die Ergebnisse zum Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Al-Fracht des AMD unter Wasserstoffzugabe sind in der Abbildung 4.3-8 dargestellt.

Es zeigte sich bei den Al-Frachten ein deutlicher Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Wasserbeschaffenheit, wie bereits bei den anderen Metallfrachten beobachtet werden konnte (siehe Abb. 4.3-6 und Abb. 4.3-7).

Die extreme Abnahme der Al-Konzentration innerhalb des ersten Abschnittes der Fließstrecke bis 25 cm ist vermutlich in Korrelation zum pH-Wert des Porenwassers zu sehen.



**Abb. 4.3-8:** Flächenspezifische Al-Fracht im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, bei Phase A und B: n = jeweils 6)

## 5 Diskussion

### 5.1 Vergleich der Reinigungsleistungen von subsurface flow, surface flow System und flotierender Pflanzenmatte

In den Laboruntersuchungen kamen die Wetlandsysteme subsurface flow Wetland (SSF), schwimmende Pflanzenmatte (HP) und surface flow Wetland (SF) zum Einsatz.

In der Literatur über Großanlagen zur Neutralisation saurer Grubenwässer und zur Entfernung der gelösten Schwermetalle aus der Wasserphase werden im Wesentlichen die SF-Wetlandsysteme beschrieben (Sobolewski 1996; Schötz und Pietsch

2002). Ein Vergleich unterschiedlicher Wetlandtypen hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Metallentfernung, der Steuerung des Durchflusses, der Verweilzeit des Wassers und der Filtration partikulärer Bestandteile aus dem Wasser konnte aus praktischen Gründen zumeist nicht erfolgen. Somit sind in der Literatur kaum Hinweise hierzu zu finden. Eine Bewertung und der Vergleich von Ergebnissen aus unterschiedlichen Wetlandsystemen im Großmaßstab ist zwar sehr wichtig, aber problematisch, wenn eine Übertragbarkeit auf unterschiedliche Bodenmatrix bzw. Pflanzenarten angestrebt wird.

Weiterhin lag bei allen diesen Untersuchungen der Schwerpunkt auf der Charakterisierung der Zu- und Abläufe der Anlage. Detaillierte Untersuchungen hinsichtlich des Bodenporenwassers innerhalb der Pflanzenkläranlagen sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

Eine der Zielstellungen dieser Arbeit lag deshalb im Vergleich der Effektivität von drei technologisch unterschiedlich gestalteten Wetlandsystemen im Labormaßstab unter gut definierten Versuchsbedingungen bzw. in der Einschätzung der Fähigkeiten der Wechselwirkungen der neutralisierenden Prozesse innerhalb des komplexen Reaktionssystems der Rhizosphäre verschiedener Grundvarianten von Pflanzenklärsystemen.

#### **5.1.1 pH-Wert**

Kuschik et al. (2006) führten die Behandlung eines AMDs mittels drei unterschiedlich gestalteter Wetlands (SSF, SF und HP) im kleintechnischen Maßstab unter Feldbedingungen durch. Die Systeme waren mit der Flatterbinse (*Juncus effusus*) bepflanzt; die hydraulischen Verweilzeiten waren 9,7 und 26 Tage für SSF, SF und HP. Der Zulauf enthielt durchschnittliche Konzentrationen an Sulfat von 2-3 g/L und an Eisen von ca. 12 mg/L; die durchschnittlichen Basenkapazitätsfrachten waren 66, 45 und 57 mmol NaOH/m<sup>2</sup> d für HP, SF und SSF. Der durchschnittliche pH-Wert betrug 3,28. Aufgrund der Ergebnisse wurde festgestellt, dass die Fähigkeiten von unterschiedlichen Wetlandsystemen zur Aciditäts- bzw. Schwermetallentfernung bzw. Veränderung der pH-Werte unterschiedlich waren. Im SF stiegen die durchschnittlichen pH-Werte von 3,3 auf bis zu 5,5 an (höchster erreichter pH-Wert 5,8), während der durchschnittliche Ablauf-pH-Wert in den anderen Wetlandsystemen im Vergleich zum SF niedriger waren (pH-Werte < 5). Weiterhin war der durchschnittliche pH-Wert beim SSF höher (ca. 4,6) als beim HP (ca. 3,7).

Andere Autoren wie Mays und Edwards (2001) führten die Behandlung der AMD mittels zwei unterschiedlich gestalteter Wetlands (SSF, SF) im großtechnischen Maßstab durch. Sie kamen zu ähnlichen Ergebnissen. Die durchschnittlichen pH-Werte stiegen von 5,7 im Zulauf auf 6,3 im Ablauf bei SF bzw. SSF an.

In anderen Untersuchungen mit höheren Eisenkonzentrationen von 366 mg/L bzw. einer relativ hohen Basenkapazität von ca. 1514 mg  $\text{CaCO}_3$ /L im Ablauf veränderte sich der pH-Wert in den beiden Wetlandssystemen im Großmaßstab (SF und SSF) nur unwesentlich. Unter diesen Versuchsbedingungen stieg der pH-Wert im SSF nur gering an (von 2,82 auf 3,34), wohingegen der pH-Wert beim SF weitgehend konstant blieb (Mitsch und Wise 1998; Nyquist und Greger 2009).

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten drei Labor-Systeme zeigten im Untersuchungszeitraum nur einen sehr geringen Einfluss auf den pH-Wert bei der Behandlung des eingesetzten Modellwassers. Die durchschnittlichen pH-Werte stiegen in der Sommerzeit (Versuchsphase A) von 2,69 im Zulauf auf  $2,73 \pm 0,22$  im Ablauf beim SSF, während beim SF die durchschnittlichen pH-Werte annähernd konstant blieben. Im Gegensatz dazu sanken bei der HP die durchschnittlichen Werte sogar auf  $2,53 \pm 0,18$  im Ablauf ab. In der Herbstzeit, bei einer längeren hydraulischen Verweilzeit in den Modellsystemen (Versuchsphase B), lagen die Analysenwerte der Abläufe im gleichen Bereich beim SSF um  $2,71 \pm 0,03$ , beim SF um  $2,66 \pm 0,01$  und beim HP um  $2,55 \pm 0,07$ .

Es zeigte sich eine deutliche Zonierung der pH-Werte innerhalb des Bodenporenwassers in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Bodentiefe der drei untersuchten Wetlandssysteme.

So wurden in der Sommerzeit (Versuchsphase A) die besten Ergebnisse beim SSF nach der Fließstrecke von 25 cm und bei der Probenahmetiefe von 25 cm gemessen. Die durchschnittlichen Werte während des Untersuchungszeitraums lagen bei  $2,99 \pm 0,43$ , während beim SF und HP bei der entsprechenden Probenahmestelle die durchschnittlichen pH-Werte bei  $2,81 \pm 0,27$  und  $2,59 \pm 0,25$  lagen. Im SSF waren die pH-Werte des Bodenporenwassers in der tieferen Bodenzone (25 cm) in der Regel höher als in der oberen Bodenzone von 15 cm. Die Untersuchungen am SF kamen zu ähnlichen Ergebnissen. Im Gegensatz dazu wurden im HP bei allen Messpunkten entlang der Fließstrecke in der oberen Wasserschicht (15 cm) etwas höhere pH-Werte (von ca. 0,1 Einheiten) als in der tieferen Wasserschicht von 25 cm gemes-



sen. Diese Aussagen treffen für die beiden Versuchsphasen A (Sommerzeit) und B (Herbst) zu.

Eine detaillierte Beschreibung der physikochemischen Parameter des Bodenwassers in der Abhängigkeit von der Fließstrecke und insbesondere in Abhängigkeit von der Bodentiefe ist in der bisherigen Literatur noch nicht beschrieben worden. In der Regel werden großskalige constructed Wetlands als „surface flow“ Systeme betrieben. Dies bedingt, dass der Bodenkörper kaum von dem zu reinigenden AMD durchströmt wird. Das bedeutet, dass der Bodenkörper dieser Systeme im Wesentlichen überströmt wird; der diffusive Wasseraustausch zwischen der Wasserschicht und dem Porenwasser der Bodenschicht, in dem die Pflanzen wurzeln, ist stark limitiert. Der Wassertransport erfolgt in den Bodenkörper im Wesentlichen nur als Ausgleich der durch die Transpiration der Pflanzen verbrauchten Wassermenge.

Generell ist zu schließen, dass die Behandlung saurer Grubenwässer unter diesen gewählten Bedingungen insbesondere im SSF und SF kaum einen Einfluss auf den pH-Wert zeigt. Im SSF spielt die Bodenmatrix eine wichtige Rolle; insbesondere der Gehalt an Karbonaten. Die große Oberfläche zum Aufwuchs von Mikroorganismen und die Adsorptionskapazität sind auch von praktischer Bedeutung. Deswegen bewirken SSF-Systeme eine bessere Neutralisation als SF bzw. als die bodenmatrix-freien Systeme wie z.B. HP.

### **5.1.2 Spezifische Basenkapazitätsfracht**

Parallel zum pH-Wert ist die Acidität ein wichtiger Richtwert zur Bewertung der Behandlungsprozesse von sauren Grubenwässern.

In kleintechnischen Freiland-Wetlandsystemen erreichten Kuschik et al. (2006) effektive Aciditätsentfernungen von 94% im SSF (53,58 mmol NaOH), von 93% im SF (41,85 mmol NaOH) und weniger als 40% (26,4 mmol NaOH) im HP.

Skousen et al. (1996) konnten einen ähnlichen Trend aufzeigen. Im HP war die Abnahme des Aciditätswertes um 43% geringer als in den beiden bodenmatrixbasierten Wetlandsystemen (SF und SSF).

Die Ergebnisse anderer Autoren deuteten auch auf große Unterschiede in der Aciditätsentfernung in den unterschiedlichen großtechnischen Wetlandsystemen hin. Nach Mitsch und Wise (1998) sank die durchschnittliche Acidität im Ablauf um  $208 \pm 42$  mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  bei einem SF, jedoch beim SSF um  $492 \pm 75$  mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ .

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten drei Wetlandssysteme im Labormaßstab zeigten im Untersuchungszeitraum einen unterschiedlichen Einfluss auf die Abnahme der Basenkapazitätsfrachten bei der Behandlung eines Modellabwassers. Die besten Ergebnisse im Ablauf wurden in Bodensystemen erhalten, in der Sommerzeit (Versuchsphase A), besonders im SSF erreichte die durchschnittliche Abnahme der Basenkapazitätsfracht ca. 32% ( $145,3 \pm 46,4 \text{ mmol NaOH/m}^2 \text{ d}$ ); weiterhin lag im SF der durchschnittliche Wert bei 25% ( $116 \pm 52,7 \text{ mmol NaOH/m}^2 \text{ d}$ ) und war damit höher als im HP, wo die durchschnittliche Abnahme der Basenkapazitätsfracht nur 17% ( $77,84 \pm 70,7 \text{ mmol NaOH/m}^2 \text{ d}$ ) betrug.

In der Herbstzeit mit einer längeren hydraulischen Verweilzeit (Versuchsphase B) war die Abnahme der Basenkapazitätsfrachten in den Abläufen der drei Wetlandssysteme geringer als in der Sommerzeit (Phase A) und blieb relativ stabil. Der beste Wert der durchschnittlichen Abnahme der Basenkapazitätsfracht von 23% ( $56,21 \pm 28,52 \text{ mmol NaOH/m}^2 \text{ d}$ ) wurde im SF beobachtet. Im SSF betrug dieser Wert 21% ( $50,74 \pm 21,54 \text{ mmol NaOH/m}^2 \text{ d}$ ) und war damit besser als im HP mit 15% ( $36,23 \pm 27,28 \text{ mmol NaOH/m}^2 \text{ d}$ ).

Im Gegensatz zu den Zu- und Ablaufwerten der Basenkapazitätsfrachten zeigten die Werte im HP in der oberen Wasserschicht von 15 cm überraschenderweise in der Sommerzeit (Versuchsphase A) gegenüber den anderen Wetlandssystemen (SSF und SF) die höchsten Werte der Abnahme der Basenkapazitätsfrachten (siehe Abb. 4,1-2). Die Werte betrugen bei dieser Tiefe und bei 25, 50 und 75 cm der Fließstrecke entsprechend ca. 49% ( $224,48 \pm 86,27$ ), ca. 51% ( $233,05 \pm 90$ ) und ca. 53% ( $243,13 \pm 92,98 \text{ mmol NaOH/m}^2 \text{ d}$ ). In den entsprechenden Messpunkten beider Bodensysteme (SSF und SF) waren die Werte geringer.

Nach der Definition hängt die Basenkapazität besonders von der Konzentration an Wasserstoff- und Metall-Ionen wie z.B. Eisen-, Aluminium- und Mangan-Ionen ab. Die Protonenkonzentration in den drei Wetlandssystemen unterschied sich nur unwesentlich. Die Konzentration an Metallen und insbesondere an Eisen war bezüglich der verschiedenen Systeme in derselben Größenordnung. Im HP war jedoch die Eisenkonzentration in der oberen Schicht von 15 cm durchschnittlich geringer als in der tieferen Schicht von 25 cm. Dies weist auf einen aktiven Einfluss der Pflanzenwurzeln auf das Milieu hin.

Der Unterschied der Sauerstoffkonzentrationen im Wasser in den unterschiedlichen Tiefen war wahrscheinlich die Hauptursache für die unterschiedlichen Gesamteisen-

Konzentrationen. Die etwas höheren Sauerstoffkonzentrationen im HP in der oberen Schicht von 15 cm im Vergleich zur tieferen Schicht korreliert mit der etwas geringeren Eisengesamtkonzentration in der oberen Schicht. Eisen(II) wurde vermutlich zu Eisen(III) oxidiert und als Eisen(III)-Oxihydroxid aus der Wasserphase ausgefällt. Die Fällung als Eisen(II)-Sulfid ist auszuschließen, weil bei diesem niedrigen pH-Wert und den oxidativen Bedingungen (Redoxpotential von ca. +500 mV) die mikrobiologische dissimilatorische Sulfatreduktion nicht stattfinden kann.

Generell zeigt sich, dass die Eisenfracht ein wichtiger Indikator zur Bewertung des Neutralisationspotenzials, und proportional zur Basenkapazitätsfracht in Wetland-Systemen ist.

Im weiteren Untersuchungsverlauf (Versuchsphase B) in der Herbstzeit bei einer längeren hydraulischen Verweilzeit waren die Ergebnisse für die drei Wetlandssysteme erwartungsgemäß geringer, aber stabiler als die Werte der Versuchsphase A (Sommerzeit).

Generell ist zu schließen, dass für eine Einschätzung der Leistungsfähigkeit von Wetlandsystemen weniger der pH-Wert als die Verringerung der Basekapazität von entscheidender Bedeutung ist. Dieser Wert spiegelt besser den Chemikalienaufwand für eine Neutralisation wider und wird entscheidend von der Pufferkapazität bestimmt. Hier zeigte sich im SSF und SF ein Einfluss auf die Basenkapazitätsfrachten in den Abläufen; im Gegensatz dazu war dieser Einfluss innerhalb des HP Beckens stärker als in den Becken von SSF und SF.

### **5.1.3 Spezifische Schwermetallfracht**

Kuschik et al. (2006) und Wiessner et al. (2006a) erreichten eine durchschnittliche Eisenentfernung in verschiedenen kleintechnischen Wetlandsystemen von 95 – 99% ( $120 - 150 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ) im SSF, von 60 bis 80% im SF und ca. 60% im HP. Die entsprechenden durchschnittlichen Zinkentfernungen betrugen 77% ( $7,9 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ), 60 - 70% ( $5 - 6,1 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ) und < 30% ( $2,4 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ) im SSF, SF und HP.

In anderen großtechnischen Untersuchungen zeigten sich auch sehr unterschiedliche Schwermetallentfernungsraten in den verschiedenen Wetlandsystemen. Nach Mitsch und Wise (1998) bzw. Batty et al. (2008) wurden Eisenentfernungen von 84 - 98% ( $3,6 - 4,76 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) im SSF erzielt. In anderen Versuchen mit SF (Mitsch und Wise 1998; O'sullivan et al. 2004; Batty et al. 2008; Nyquist und Greger 2009) betru-

gen die Entfernungsleistungen ca. 69% ( $0,72 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) für Eisen und ca. 74 - 79% ( $18,2 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ) für Zink.

Ähnlich den Ergebnissen für die Abnahme der Acidität konnten Skousen et al. (1996) einen vergleichbaren Trend für die Eisenentfernung aufzeigen. Im HP-System war die Abnahme des Eisens um 43% geringer als in den beiden bodenmatrixbasierten Wetlandssystemen (SF und SSF).

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse deuteten bei den drei verschiedenen Wetlandssystemen im Labormaßstab auch auf einen unterschiedlichen Einfluss auf die Schwermetallfrachten bei der Behandlung des Modellwassers hin. Die beste durchschnittliche Eisenentfernung wurden in den beiden Bodensystemen (SSF und SF) in der Sommerzeit (Phase A) insbesondere im SSF erreicht. Die durchschnittliche Abnahme der Eisenfracht vom Zulauf bis zum Ablauf betrug ca. 58% ( $2,70 \pm 0,92 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ); weiterhin lag im SF der Wert bei 51% ( $2,35 \pm 1,01 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) und war damit höher als die Werte im HP. In diesem System (HP) erreichte die durchschnittliche Abnahme der Eisenfracht nur 38% ( $1,74 \pm 1,14 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ). Die entsprechende durchschnittliche Abnahme der Zinkfracht betrug ca. 31% ( $18,16 \pm 7,1$ ) im SSF, ca. 28% ( $16,36 \pm 6,59$ ) im SF und ca. 31% ( $18,17 \pm 8,45 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ) im HP. Damit war die durchschnittliche Abnahme der Zinkfrachten in SSF und HP höher als im SF.

Im weiteren Versuchsbetrieb in der Herbstzeit mit einer längeren hydraulischen Verweilzeit (Phase B) war die Abnahme der Schwermetallfrachten in den Abläufen der drei verschiedenen Wetlandssysteme geringer als die in der Versuchsphase A und blieb relativ stabil ähnlich wie bei den anderen Parametern. Die höchsten durchschnittlichen Abnahmen der Schwermetallfrachten von 48% ( $1,27 \pm 0,31 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) für Eisen und von 20% ( $4,37 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ) für Zink wurden im SSF beobachtet. Im SF betrug die durchschnittliche Abnahme der Eisenfracht 42% ( $1,11 \pm 0,24 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) und war damit besser als im HP mit 27% ( $0,72 \pm 0,28 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ). Die Abnahme der Zinkfrachten in dieser Versuchsphase unterschied sich in den drei Wetlandssystemen nur unwesentlich.

Ähnlich wie bei den Basenkapazitätsfrachten zeigten die Ergebnisse im HP in der oberen Wasserschicht von 15 cm in der Sommerzeit die höchste Abnahme der Schwermetallfrachten gegenüber den anderen Wetlandssystemen (SSF und SF) (siehe Abb. 4.1-3 und Abb. 4.1-4). Die Werte betrugen in dieser Schicht bei 25, 50 und 75 cm ca. 60% ( $2,8 \pm 0,9 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ). In den entsprechenden Messpunkten beider Bodensysteme (SSF und SF) waren die Werte geringer. Mit dieser Erscheinung korre-

lierte die Tatsache, dass im HP die Konzentration an Sauerstoff bzw. der pH-Wert in der oberen Schicht von 15 cm durchschnittlich höher als in der tieferen Schicht von 25 cm war. Währenddessen war die Konzentration an DOC umgekehrt geringer. Dies deutet auf einen indirekten positiven Einfluss der Pflanzenwurzeln auf die Schwermetallentfernung hin (Schaller *et al.* 1997; Vymazal *et al.* 1998; Schöpke *et al.* 2006). Der Unterschied der Konzentration an Sauerstoff, DOC bzw. pH-Wert im Wasser in den unterschiedlichen Tiefen hatte wahrscheinlich einen Einfluss auf die Schwermetallkonzentrationen wie z.B. Eisen und Zink. Die etwas höheren Sauerstoffkonzentrationen und pH-Werte und geringere Konzentration an DOC im HP in der oberen Wasserschicht von 15 cm gegenüber der tieferen Wasserschicht von 25 cm verursachte wahrscheinlich eine bessere Fällung von Eisen(III)-Oxihydroxid. In den Porenwässern der bodenmatrixbasierten Wetlands (SSF und SF) lag der Hauptteil des Eisens als Eisen(III) vor. Es ist anzunehmen, dass bei limitierter Verfügbarkeit einer leicht bioverfügbaren Kohlenstoffquelle wie Wurzelexsudate die Reduktionsprozesse des Eisen(III) zu Eisen(II) durch mikrobielle Prozesse unter Nutzung der organischen Verbindungen als Elektronendonatoren bevorzugt stattfand. Es gab keine Hinweise für eine mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion und somit H<sub>2</sub>S-Produktion sowie Eisensulfidbildung. Die Entfernung weiterer Schwermetall-Ionen aus der Wasserphase unter den gegebenen Bedingungen (insbesondere hohe Sauerstoffkonzentration) wurde vermutlich im Wesentlichen durch die Bildung und Ausfällung von Fe-Hydroxosulfat und Hydroxiden bewirkt. Damit ergab sich das Potenzial für die Adsorption weiterer Schwermetalle an der Oberfläche der sedimentierenden Eisen(III)-Minerale (Taylor und Crowder 1983; Ye *et al.* 1994; Cooper *et al.* 1996).

Die höhere Konzentration an Schwermetallen im Ablauf im HP im Vergleich zu den Werten innerhalb des Beckens ist evtl. auf die Freisetzung der adsorbierten Schwermetalle im Sediment durch reduktive Auflösung der Eisenminerale (Roden und Zachara 1996; Rose und Ghazi 1997; Bridge und Johnson 2000) sowie Desorption und Auflösung von Fe(III)-Hydroxosulfat und Fe(III)-Hydroxiden zurückzuführen (Baron und Palmer 1996; Rose und Ghazi 1997).

Generell ist zu schließen, dass zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit von Wetlandsystemen zur Behandlung saurer Grubenwässer nicht nur der pH-Wert, sondern insbesondere die Frachten der Basenkapazität und die Schwermetall-Frachten zu berücksichtigen sind. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung von AMDs an verschiedenen Standorten, Konzentrationsschwankungen, unterschiedlichen Witte-

rungsbedingungen, unterschiedlichen Konstruktionsweisen der constructed wetlands etc. ist in der Praxis ein Vergleich verschiedener Wetlandtypen untereinander problematisch. Dieser Vergleich wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit anhand von Labormodellsystemen durchgeführt, mit demselben zu behandelnden Wasser und unter definierten Bedingungen.

Der Wasserverlust infolge von Evaporation und Transpiration der Pflanzen muss berücksichtigt werden. Einfache Angaben zur Veränderungen der Konzentrationen im Zu- und Ablauf können zu falschen Schlussfolgerungen führen. Deshalb sind aus den Werten der Konzentrationen und des Wasserverlusts unbedingt die entsprechenden Stofffrachten zu berechnen.

Es zeigte sich, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen alle drei Wetlandsysteme überfrachtet waren, so dass der pH-Wert sich nicht wesentlich änderte. Nichtsdestotrotz konnten bei den weiteren Parametern wie bei den Frachten der Basenkapazität und des Eisens merkliche Abnahmen erreicht werden.

Beim generellen Vergleich von SSF, SF und HP erreichten die Entfernung der Frachten der Schwermetall bzw. Basenkapazität im SSF die höchsten Werte; weiterhin waren die Werte des SF höher als die des HP.

#### **5.1.4 Spezifische Sulfatfracht**

In constructed wetlands kann die Sulfidbildung bei der mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion zur Aciditäts- und Schwermetallentfernung aus der Wasserphase beitragen.

In der Literatur zur Behandlung von AMDs bzw. sulfatreichhaltigen Abwässern wurde die Rolle der mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion in gut charakterisierten Bioreaktoren vielfach beschrieben. Zur Sulfatentfernung in Wetlandsystemen sind jedoch in der Literatur bisher kaum Hinweise zu finden.

In der Literatur wurden in natürlichen und constructed wetlands Sulfatreduktionsraten von 30 bis 150 mg/L d gemessen (Hedin *et al.* 1989; Machemer *et al.* 1993; Hsu und Maynard 1999; Edenborn und Brickett 2001; Nyquist und Greger 2009).

Nach Mitsch und Wise (1998) erreichte die durchschnittliche Sulfatentfernung in einem SSF 36% (18,9 g/m<sup>2</sup> d). In anderen Untersuchungen in einem SF wurde eine Sulfatentfernung von 17 bis 31% (7,1 - 10,4 g/m<sup>2</sup> d) ermittelt (Mitsch und Wise 1998; Heal und Salt 1999; O'sullivan *et al.* 2004; Woulds und Ngwenya 2004).

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten drei Wetlandssysteme zeigten im Untersuchungsbetrieb einen starken Einfluss auf die Sulfatfracht bei der Behandlung des Modellwassers. In der Sommerzeit (Versuchsphase A) wurde die höchste Entfernung in den beiden Bodensystemen (SSF und SF) erhalten. In beiden Systemen erreichte die durchschnittliche Abnahme der Sulfatfrachten ca. 21% ( $12,5 \pm 4 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) und war damit höher als im HP; hier betrug die durchschnittliche Abnahme der Sulfatfracht nur 11% ( $6,5 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ).

Ähnlich wie bei den Ergebnissen der Basenkapazitätsfrachten waren in der Herbstzeit (Phase B) trotz einer längeren hydraulischen Verweilzeit die Abnahmen der durchschnittlichen Sulfatfrachten in den drei Systemen geringer als in der Sommerzeit (Phase A). Die Abnahme der Sulfatfrachten während dieser Phase unterschied sich in den drei verschiedenen Wetlandssystemen nur unwesentlich und betrug nur ca. 10% ( $3,72 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ).

Gegenüber den Zu- und Ablaufwerten der Sulfatfrachten zeigten die Werte innerhalb der drei Becken in allen Messpunkten in der Sommerzeit (Phase A) eine höhere Abnahme (siehe Abb. 4.1-5). Diese Abnahme war in den drei Systemen in der oberen Schicht von 15 cm höher als in der tieferen Schicht (25 cm). Ähnlich den Ergebnissen der Basenkapazitäts- und Schwermetallfrachten war die Abnahme der Sulfatfrachten im HP in der oberen Wasserschicht von 15 cm am höchsten. Die Werte unterschieden sich bei dieser Tiefe bei den Messpunkten entlang der Fließstrecke nur unwesentlich und betrugen nach 25, 50 und 75 cm ca. 48% ( $28,54 \pm 6 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ). Im Unterschied zum HP sanken die Werte in den Bodensystemen (SSF und SF) in beiden Tiefen entlang der Fließstrecke merklich ab.

Im weiteren Untersuchungsverlauf in der Herbstzeit (Phase B) mit einer längeren hydraulischen Verweilzeit waren die Entfernungsleistungen für die drei Wetlandssysteme erwartungsgemäß geringer als in der Versuchsphase A. Außerdem waren in dieser Versuchsphase in allen Wetlandssystemen die Werte nicht nur in den Abläufen, sondern auch innerhalb der Becken annähernd gleich; sie unterschieden sich auch in den beiden Schichten nur unwesentlich (siehe Abb. 4.1-4).

Wie bereits oben beschrieben wurde, konnte unter den vorherrschenden Versuchsbedingungen eine Sulfidbildung in den drei Wetlandssystemen nicht nachgewiesen werden. Somit kann die Sulfatentfernung aus der wässrigen Phase nur durch abiotische Fällungsreaktionen erklärt werden; mögliche Fällungsprodukte können Eisenhydroxosulfat (Brady *et al.* 1986; Bigham *et al.* 1990), Schwertmannit, Jarosit, Basa-

luminite und Gips ( $\text{CaSO}_4$ ) (Crosby *et al.* 1983; Brady *et al.* 1986; Ferris *et al.* 1989; Bigham *et al.* 1990; Bigham *et al.* 1996; Rothenhöfer *et al.* 2000) sein. Hierfür sind die sehr niedrigen Löslichkeitsprodukte ( $\log_{10}K_L$ ) dieser Minerale wie z.B. des Schwertmannits mit einem  $\log_{10}K_L$  von 18 (Bigham *et al.* 1996), des Na-Jarosits von -5,28, des H-Jarosits von -5,39 (Ball und Nordstrom 1991), des Basaluminits von 24 (Nordstrom 1982) und des Gips von -4,638 (Lindsay 1979) verantwortlich.

Die Pflanzen können auch bei abiotischen Fällungsreaktionen einen entscheidenden Beitrag leisten. Insbesondere in der Sommerzeit mit hohen Transpirationsraten der Pflanzen (in der Versuchsphase A von bis zu 90% des zufließenden Wassers) ist von einer entsprechenden Aufkonzentrierung der gelösten Ionen auszugehen. Weiterhin kann angenommen werden, dass die Ionen im Porenwasser der Bodenkörper bzw. auch im Wasser des HP nicht homogen verteilt sind. Es sind sowohl Makro- als auch Mikrogradienten, in Abhängigkeit von der Entfernung von aktiven Wasseraufnehmenden Pflanzenwurzeln, vorhanden. Insbesondere an der Oberfläche der Pflanzenwurzeln ist ein extremer Konzentrationsgradient zu erwarten, denn das Wasser und die darin gelösten Ionen werden mit sehr unterschiedlichen Raten von den Pflanzen aufgenommen. So können Mikrozonierungen entstehen, die extrem hohe Ionen-Konzentrationen aufweisen, die mit makroskopischen Methoden jedoch nicht nachweisbar sind und dazu führen, dass bestimmte Löslichkeitsprodukte überschritten werden und es zu Fällungsreaktionen kommt. Weiterhin spielt bei den Fällungsprozessen, insbesondere der Eisenverbindungen, das Redoxpotenzial eine wichtige Rolle. Diesbezüglich weisen die Helophyten (Sumpfpflanzen) die Eigenschaft auf, sowohl aktiv Sauerstoff (Oxidationsäquivalente) als auch organische Verbindungen als Wurzelexsudate (Reduktionsäquivalente) in ihren Wurzelraum abzugeben. So können an Wurzelabschnitten, an denen Sauerstoff abgegeben wird, Eisen(III)-Minerale gefällt werden. In Mikrozonierungen mit hoher Konzentration an Wurzelexsudaten als leicht bioverfügbare Kohlenstoffquelle können anaerobe mikrobielle Reaktionen wie die dissimilatorische Sulfatreduktionen, wobei  $\text{H}_2\text{S}$  entsteht, bzw. die dissimilatorische Eisen(III)-Reduktion, wobei Eisen(II) entsteht, stattfinden.

Die höhere Konzentration an Sulfat in den Abläufen gegenüber dem Zulauf und den Werten innerhalb der Becken in den beiden Versuchsphasen (A und B) ist auf die Wasserverluste durch die Evapotranspiration der Wetlandsysteme zurückzuführen.

Generell ist weiterhin zu folgern, dass die Effektivität der Behandlung des AMD in den verschiedenen Wetlandsystemen hinsichtlich der Abnahme der Sulfatfrachten



bewertet werden sollte. Die Korrelation der Sulfatentfernung mit der Veränderung des pH-Wertes und der Abnahme der Basenkapazität bzw. der Schwermetallkonzentration in der Wasserphase verdeutlichen dies.

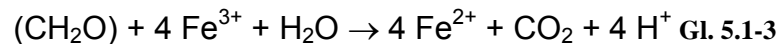
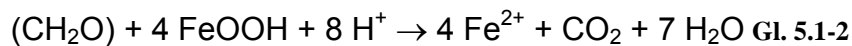
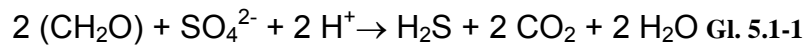
Generell zeigen die oben dargestellten Ergebnisse eine deutliche Abhängigkeit der Behandlungseffizienz des AMD von vielen Faktoren, insbesondere von den Pflanzen generell, von den Wassereigenschaften im Zulauf und von den Witterungsbedingungen. Im Untersuchungszeitraum bewirkte die hohe Evapotranspiration der Wetlandsysteme erhöhte Konzentrationen der gelösten Ionen im Porenwasser; deshalb spiegeln bei der Einschätzung der Leistungsfähigkeit verschiedener Wetlandsysteme für die Behandlung saurer Grubenwasser die berechneten Frachten deutlicher den Behandlungseffekt bzw. die in den Systemen ablaufenden Prozesse wider als die reinen Konzentrationsangaben. Bei den im Labormaßstab untersuchten Wetlandsystemen war im Allgemeinen die Behandlungseffektivität im SSF am besten, gefolgt vom SF und HP.

Aufgrund der hohen Protonenfracht (niedriger pH-Wert) waren die Pflanzen nicht in der Lage, unter diesen Versuchsbedingungen genügend Reduktionsäquivalente (bioverfügbare Rhizodepositionsprodukte) für die mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion zu liefern, so dass der pH-Wert noch weitgehend unter dem physiologischen Optimum dieser Bakteriengruppe lag und es somit auch nicht zur Sulfidbildung kam. Aus hydraulischen Gründen trifft dies insbesondere auf das SSF und HP-System zu. Aufgrund der geringen Durchströmung der Bodenmatrix im SF und der damit verbundenen wesentlich höheren hydraulischen Verweilzeit des Porenwassers gegenüber dem überströmenden Wasser ist in diesem System eher die dissimilatorische Sulfatreduktion nach entsprechend langen Betriebszeiten zu erwarten. Aufgrund der „Kurzschlußströmung“ des Wassers über den Boden des SF und des geringen diffusiven Austausches zwischen dem überströmenden Wasser und dem weitgehend „stehenden“ Bodenporenwasser kann die dissimilatorische Sulfatreduktion in diesem System keinen entscheidenden Beitrag zu Reinigung leisten.

#### **5.1.5 Elektronendonatorquellen für die dissimilatorische Sulfatreduktion in den Wetlandsystemen**

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt, sind für die Reinigung von AMD in Pflanzenkläranlagen eine Reihe von verschiedenen physikalischen, chemi-

schen und biologischen Prozessen verantwortlich. Watson et al. (1989), Wissing (1995) und Hellier (1999) stellten fest, dass hierbei die dissimilatorische Sulfatreduktion eine wichtige Rolle spielen kann. Dieser biologische Prozess ist von verschiedenen Bedingungen abhängig. Eine davon ist die bioverfügbare Elektronendonatorquelle. In Pflanzenkläranlagen spielen hierbei die Rhizodepositionsprodukte (Summe aus abgestorbenem Pflanzenmaterial und Wurzelexsudaten als aktiv ausgeschiedene Verbindungen) als leicht bioverfügbare organische Verbindungen eine essentielle Rolle (Miersch et al. 1989; Egli 1995). Diese organischen Verbindungen können durch ihre Vitaminwirkung das mikrobielle Wachstum stimulieren (Stottmeister et al. 2003) und durch Sauerstoff, Fe(III) bzw. Sulfat als Elektronenakzeptoren zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden (Bick 1993; Kadlec und Knight 1995). Außerdem wird durch Mikroorganismen das Wachstum der Pflanzen verbessert (Kickuth 1984; Lynch und Whipps 1990), was ebenfalls zur Erhöhung der Rhizodeposition beiträgt. Die Untersuchungen des Kohlenstoffumsatzes im Bodenporenwasser von Wetlands ergab, dass die gesamte Rhizodeposition um ein Vielfaches höher liegt als es mit einfachen experimentellen Methoden bestimmt werden kann, da mittels DOC-Messungen nur der im Wasser verbliebene lösliche Kohlenstoffanteil, der noch nicht mikrobiell umgesetzt wurde, und damit nur wenige Prozent der gesamten Rhizodeposition erfasst werden. Lynch und Whipps (1990) gaben für Grasflächen eine Rhizodeposition von insgesamt 1,3 t Kohlenstoff/ha im Jahr an. Das entspricht bei einer angenommenen Vegetationsperiode von 180 Tagen einer täglichen Kohlenstoffabgabe von 700 mg/m<sup>2</sup>. Wiessner et al. (2006) gaben für die Flatterbinse (*Juncus effusus*) ein durchschnittliches Pflanzentrockengewicht von 29,5 kg/m<sup>2</sup> (Wurzel: 13,1 kg/m<sup>2</sup> und Spross: 16,4 kg/m<sup>2</sup>) an. Es werden tägliche Kohlenstoffabgaben in Form wasserlöslicher Verbindungen (entspricht dem DOC) von 0,5 bis 2% des Pflanzengewichts angegeben (Bowen und Rovira 1976; Tinker und Barraclough 1991; Jacob 1995). Somit liegen die Werte für die Flatterbinse (*Juncus effusus*) im Bereich von 400 bis 1400 mg/m<sup>2</sup> d (Wiessner et al. 2006) und die für Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*) zwischen 1440 und 1640 mg/m<sup>2</sup> d (Ruth und Tresckow 1991). Nach Helal und Sauerbeck (1989) wird der Hauptteil (80%) der von Mais ausgeschiedenen organischen Verbindungen durch die Mikroorganismen im Wurzelraum zu CO<sub>2</sub> mineralisiert. Ein Anteil der Rhizodepositionsprodukte könnte bei der Behandlung von AMD als Elektronendonatoren für die mikrobiologischen Prozesse wie dissimilatorische Sulfatreduktion, Eisen(III)-Reduktion usw. fungieren, wie zum Beispiel nach folgenden Gleichungen:



In der Regel sind im AMD die Konzentrationen an gelösten Ionen relativ hoch z.B. 366 mg/L für Eisen und 2200 mg/L für Sulfat (Mitsch und Wise 1998; Nyquist und Greger 2009). Anhand der oben aufgeführten Reaktionsgleichungen, der allgemein hohen Konzentrationen an Sulfat und des vermutlichen flächen- und zeitspezifischen Angebotes an bioverfügbaren Kohlenstoffverbindungen in Pflanzenkläranlagen kann festgestellt werden, dass die Menge an vorhandenen Elektronendonatorenäquivalenten zur dissimilatorischen Sulfatreduktion im Vergleich zu der an Elektronenakzeptorenäquivalenten (Sulfat) im zu behandelnden Zulaufwasser sehr gering ist. Daher findet die Sulfatreduktion bzw. die Sulfidbildung nur teilweise statt und beeinflusst die Reinigungsprozesse in den Wetlandsystemen nur unwesentlich. In den Untersuchungen von Mitsch und Wise (1998) und Nyquist und Greger (2009) zeigte sich, dass sich der pH-Wert im Ablauf im Vergleich zum Zulauf nicht wesentlich veränderte und die Konzentrationen an Schwermetall-Ionen und Sulfat im Ablauf noch hoch waren. Die Reinigungsprozesse in diesen Pflanzenkläranlagen erreichten unter diesen Bedingungen nicht die erwartete Leistung, und die Autoren wiesen gleichzeitig auf diesen generellen Nachteil der Pflanzenkläranlagen hin.

Zur Zugabe von Elektronendonatoren und damit zur Intensivierung der Behandlungsprozesse von AMD in den Wetlandsystemen wurden viele Lösungen angeboten, wie die Zugabe von Kalkstein und insbesondere die Zugabe von organischen Verbindungen (Hedin *et al.* 1994; Ziemkiewicz *et al.* 2003; O'sullivan und Otte 2007; Mayes *et al.* 2009). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Effektivität der Wasserstoffzugabe als Elektronendonatorquelle zur Intensivierung der dissimilatorischen Sulfatreduktion in Wetlands zur Behandlung von AMD untersucht und bewertet, und wird in den folgenden Kapiteln diskutiert.

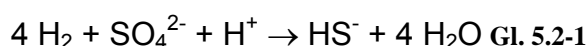
## **5.2 Modelluntersuchungen zur Nutzung von Wasserstoff als Elektronendonator für die dissimilatorische Sulfatreduktion**

Entscheidend für die Auswahl von Wasserstoff als Elektronendonator in dieser Arbeit waren Kriterien wie der relativ niedrige Preis und das geringe Potential einer Sekundärverschmutzung der zu behandelnden sauren Grubenwässer.

Generell können Neutralisation- und Schwermetallentfernungsprozesse in AMD durch eine Reihe unterschiedlicher Prozesse realisiert werden. In der Biotechnologie wurden von verschiedenen Autoren organische Elektronendonatorquellen für die dissimilatorische Sulfatreduktion, wie z.B. Methanol (Tsukamoto und Miller 1999; Walther 2001), Ethanol (Widdel *et al.* 2007; Muyzer und Stams 2008), Milchsäure, Glycerol (Kolmert und Johnson 2001), Essigsäure (Stucki *et al.* 1993), Succrose + Pepton (Yamaguchi *et al.* 1999) und Zucker (Maree und Strydom 1985) untersucht. Die Anwendung dieser organischen Verbindungen hat den Nachteil, dass oft Restkonzentrationen im Ablaufwasser verbleiben und sie relativ teuer sind. Zur Kostenreduktion können auch organische Abprodukte/Abfallstoffe genutzt werden. Oft ist jedoch hierbei die Gefahr der Verschmutzung durch biologisch nur schwer abbaubare Verbindungen in diesen oft sehr komplexen Abfallstoffgemischen höher als bei der Anwendung reiner Chemikalien.

Wasserstoff bietet mit seinem relativ niedrigen Preis den Vorteil, hohe Sulfatreduktionsraten zu erzielen (Van Houten *et al.* 1994; Van Houten *et al.* 1996; Foucher *et al.* 2001; van Houten *et al.* 2006). Ein Vergleich der Umwelt- und ökonomischen Aspekte verschiedener Methoden der H<sub>2</sub>-Produktion zeigt, dass eine dezentrale Erzeugung von H<sub>2</sub> durchaus ökonomisch und umweltfreundlich sein kann (Kothari *et al.* 2008).

In Tabelle 5.2-1 sind die Kosten verschiedener Verfahren der H<sub>2</sub>-Produktion für Indien und die daraus resultierenden theoretischen Kosten für die Reduktion von Sulfat angegeben (Kothari *et al.* 2008). Das Verfahren beruht auf dem Prozess der autotrophen dissimilatorischen Sulfatreduktion nach der folgenden Gleichung (5.2-1).



**Tabelle 5.2-1:** Vergleich der Kosten von Wasserstoff aus verschiedenen Produktionsprozessen, spezifischer H<sub>2</sub>-Verbrauch pro kg Sulfat bzw. spezifische Kosten für den Wasserstoff pro kg umgesetztes Sulfat.

Prozess der H <sub>2</sub> -Gewinnung	EURO / kg H <sub>2</sub>	kg H <sub>2</sub> /kg SO <sub>4</sub>	EURO (H <sub>2</sub> )/kg SO <sub>4</sub>
Wasserkraft + Elektrolyse	1,71	0,083	0,14
SMR (steam methane reforming)	1,73	0,083	0,14
Windkraft + Elektrolyse	2,38	0,083	0,20
Elektrizitätswerk + Elektrolyse	2,57	0,083	0,22
Photovoltaic (PV) + Elektrolyse	13,91	0,083	1,16

Die Berechnungen zeigen, dass die Kosten „EURO (H<sub>2</sub>)/kg SO<sub>4</sub>“ zur Sulfat-Eliminierung weit unter 1 Euro liegen. Der CO<sub>2</sub>-minimierende Prozess „Photovoltaic (PV) + Elektrolyse“ erzeugt die höchsten Kosten. Die Kosten für Wasserstoff, der mit Hilfe von Wasserkraft bzw. Windkraft erzeugt wurde, sind wesentlich niedriger. Die Preise organischer Verbindungen als Elektronendonatoren zur Sulfatreduktion, wie z.B. Ethanol (0,213 €/kg SO<sub>4</sub>) und Zucker (0,378 €/kg SO<sub>4</sub>) sind höher als die spezifischen Kosten für Wasserstoff (Eloff *et al.* 2003). Nach einem Bericht von Herrera *et al.* (1997) könnten 132 Mio. US\$ pro Jahr durch die Anwendung von H<sub>2</sub> als Elektronendonator zur Behandlung von AMD aus dem Kupferbergbau in Chile gespart werden, wenn man Lactat durch H<sub>2</sub> ersetzen würde.

In der Literatur zur Behandlung sulfatreichhaltiger Abwässer bzw. AMD durch die autotrophe mikrobielle Sulfatreduktion mit einem Mischgas aus Wasserstoff als Elektronendonator und CO<sub>2</sub> als Kohlenstoffquelle zum Bakterienwachstum sind unterschiedliche Verfahren und Reaktortypen beschrieben worden, so zum Beispiel der Schwebebett Reaktor (Bilek *et al.* 2007), Gas-lift-Reaktor (Van Houten *et al.* 1994; Van Houten *et al.* 1996; van Houten *et al.* 2006) und Batch-Reaktor (Herrera *et al.* 1997). Eine Bewertung unterschiedlicher Reaktortypen und Verfahren hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Sulfatreduktion, des Wasserstoffverbrauchs, der Wasserstoffflussrate, der Steuerung von Durchfluss, des Verhältnis von H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in der Zuführung und der Verweilzeit des Wassers konnte aus praktischen Gründen zumeist nicht erfolgen. Eine der Zielstellungen dieser Arbeit lag deshalb in der Bewertung der Effektivität von technologisch gestalteten Reaktorsystemen im Labormaßstab unter gut definierten Versuchsbedingungen.

### 5.2.1 pH-Wert

Bilek *et al.* (2007) und Bilek (2005) führten die Behandlung von bergbaubeeinflussten Grundwässern bzw. AMD mittels Schwebebett-Reaktoren unter Nutzung der mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion im technischen Maßstab durch. Das System bestand aus mehreren Teilreaktoren. Diese wurden mit Mischgas aus H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in den Verhältnissen 70/30, 80/20, 90/10 bzw. 95/5% (v/v) und mit Drücken von 1,1 bis 1,2 bar begast. Der Zulauf enthielt eine durchschnittliche Konzentration an Sulfat von ca. 17,35 mmol/L und an Eisen von ca. 4 mmol/L; das durchschnittliche Redoxpotential (Eh) war 158 ± 75 mV und der durchschnittliche pH-Wert betrug 3. Die Ergebnisse zeigten, dass der Einsatz von Wasserstoff zur autotrophen mikrobiellen dissimila-

torischen Sulfatreduktion sehr effektiv war. Durch die Sulfidbildung im Sulfatreduktionsprozess und durch die anschließende Fällung von Sulfid wurde der pH-Wert angehoben. Es konnten unterschiedliche pH-Werte in Abhängigkeit nicht nur von unterschiedlichen Verfahren sondern auch vom Verhältnis  $H_2/CO_2$  im Reaktor erreicht werden. Die pH-Werte stiegen von 3 im Zulauf auf 6 bis 8,72 (Bilek 2005) und von 4,9 auf 7 bis 9 im Ablauf an (Bilek *et al.* 2007). Bei diesem pH-Bereich waren optimale Bedingungen für das Bakterienwachstum gegeben.

Andere Autoren wie Foucher *et al.* (2001) erreichten mit niedrigerem pH-Wert und höheren Schwermetallkonzentrationen im Zulauf ähnliche Ergebnisse. Sie führten die Behandlung von AMD mittels anderer Festbett-Reaktoren durch. Das System wurde mit Mischgas und in Kombination mit rezirkuliertem Gas im Reaktor begast. Die  $H_2$ -Flussrate variierte zwischen 20 L/h und 60 L/h. Im Zulauf betrug die durchschnittliche Konzentration an Sulfat 5,8 g/L, an Eisen 70 mg/L, an Zink 320 mg/L und an Kupfer 160 mg/L. Der durchschnittliche pH-Wert lag bei 2,55. Im Prozess stieg der pH-Wert von 2,55 auf 6 an.

Mittels eines Batch-Reaktors untersuchte Bilek (2006a) die Behandlung eines AMDs bei einem  $H_2/CO_2$  Verhältnis von 95/5 %. Der pH-Wert stieg von 4,8 im Zulauf auf 6,7 bis 7 im Ablauf an.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme zeigten auch einen starken Einfluss auf den pH-Wert bei der Behandlung des eingesetzten Modellwassers. Die durchschnittlichen pH-Werte stiegen im Reaktor I mit Propionat als Kohlenstoffquelle von 2,71 auf  $7,53 \pm 0,38$  bei einer Verweilzeit von 0,52 Tage (Versuchsphase A) und auf  $7,15 \pm 0,23$  bei einer verkürzten Verweilzeit von 0,33 Tage (Versuchsphase B). Im Reaktor II mit Methanol als Kohlenstoffquelle stiegen die durchschnittlichen pH-Werte von 2,7 auf  $7,04 \pm 0,28$  bei einer Verweilzeit von 5,2 Tagen (Versuchsphase A) und auf  $7,08 \pm 0,42$  bei einer Verweilzeit von 4,7 Tagen (Versuchsphase B). Es zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Kohlenstoffquelle auf die Anhebung des pH-Wertes. Im Reaktor I mit Propionat als Kohlenstoffquelle wurden in beiden Versuchsphasen (A und B) die besten Ergebnisse erreicht.

Generell ist zu schließen, dass die Behandlung saurer Grubenwässer bzw. sulfatreicher Abwässer in Bioreaktorsystemen durch die autotrophen dissimilatorischen Sulfatreduktionsprozesse mittels  $H_2$  als Elektronendonator einen erheblichen Einfluss auf den pH-Wert zeigte. In allen Reaktorsystemen erhielt man erwartungsgemäß einen sehr starken Anstieg des pH-Wertes.

Ein generelles Problem von Grubenwässern mit sehr niedrigem pH-Wert ist der geringe Kohlenstoffgehalt, der für das mikrobielle Wachstum benötigt sind. Die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  ist hier stark limitiert. So beträgt bei einem pH-Wert von 3,0 die Löslichkeit bei 20°C maximal nur ca. 40 mg/L. Zudem sind in den meisten sauren Grubenwässern auch die Konzentrationen an organischen Kohlenstoffverbindungen extrem gering. Folglich muss bei der Anwendung von  $\text{H}_2$  für die autotrophe dissimilatorische Sulfatreduktion auch  $\text{CO}_2$  oder eine organische Kohlenstoffquelle zudosiert werden. Im Falle der Nutzung einer organischen Kohlenstoffquelle durch heterotrophe Bakterien wird  $\text{CO}_2$  gebildet, welches dann auch für die autotrophen sulfatreduzierenden Bakterien zur Verfügung steht.

### 5.2.2 Spezifische Sulfatreduktionsrate

Als ein entscheidendes Kriterium zur Bewertung der Effektivität der Behandlung von AMDs bzw. sulfatreichen Abwässern wird die Sulfatreduktionsrate (SRR) angesehen. Im Schwebebett-Reaktor erreichten Bilek et al. (2007) und Bilek (2005) eine SRR von 0,1 mmol/L h (ca. 9,6 mg/L h) und die Sulfatkonzentration nahm von 1700 mg/L im Zulauf auf 200 mg/L im Ablauf ab.

Foucher et al. (2001) konnten in einem Festbett-Reaktor eine höhere Effektivität aufzeigen. Bei einer  $\text{H}_2$ -Zustromrate von 20 bis 60 L/h lagen die SRR im Bereich von 120 bis 200 mg/L h.

In anderen Untersuchungen in Gas-lift-Reaktoren bei einem  $\text{H}_2$ -Volumenstrom von 30 L/h wurden SRR von 625 bis 1250 mg/L h erreicht (Van Houten *et al.* 1994; Van Houten *et al.* 1996; van Houten *et al.* 2006). Diese waren damit höher als in den anderen untersuchten Reaktoren (siehe oben).

Herrera et al. (1997) erhielten in einem Batch-Reaktor eine niedrigere Rate. Die SRR lag im Bereich von nur 32 bis 83 mg/L h (die Sulfatkonzentration verringerte sich von 2000 mg/L im Zulauf auf 1000 mg/L im Ablauf). Im Batch-Reaktor kam Bilek (2006a) zu noch geringen Werten; die SRR lag bei nur 3 mg/L h.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeigten in den beiden Bioreaktoren in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen unterschiedliche Sulfatreduktionsraten bei der Behandlung eines künstlichen AMD. In Abhängigkeit von der Kohlenstoffquelle (Propionat oder Methanol) war ein deutlicher Einfluss auf die SRR zu erkennen. Es zeigte sich, dass trotz gleicher Begasungsrate mit Wasserstoff (1L/h) unterschiedliche SRR erreicht wurden. Im Reaktor I (mit Propionat als Kohlenquelle)

betragen bei den Versuchsphase A und B die durchschnittlichen SRR ca. 0,81 (78 mg/L h) bzw. 1,14 mmol/L h (110 mg/L h) (siehe Abb.4.2-3 und Abb.4.2-4). Die Werte im Reaktor II (mit Methanol als Kohlenstoffquelle) lagen bei nur ca. 0,035 mmol/L h (3,36 mg/L h) (Phase A) und 0,05 mmol/L h (4,8 mg/L h) (Phase B). Trotzdem unterschieden sich in den beiden Reaktoren die Konzentrationen an Proteinbiomasse nur unwesentlich. Sie betrugen bei beiden Versuchsphase (A und B) ca. 45 mg/L (siehe Abb.4.2-3 und Abb.4.2-4). Jedoch lag der Kohlenstoffverbrauch im Reaktor II (Methanol-Kohlenstoff  $14,05 \pm 1,3$  mmol/L in Phase A und  $10,27 \pm 2,1$  mmol/L in Phase B) höher als im Reaktor I (Propionat-Kohlenstoff 3,34 mmol/L in Phase A und 4,56 mmol/L in Phase B).

Weiterhin war auch ein Einfluss der  $H_2$ -Volumenflussrate auf die Sulfatreduktionsrate zu erkennen. Die Untersuchungen bei variierenden  $H_2$ -Volumenflussraten im Bereich von 10,5 bis 25 ml/min zeigten bei beiden Versuchsphasen (A und B) im Reaktor I, dass die höchste durchschnittliche Sulfatreduktionsrate bei einer hydraulischen Verweilzeit von 0,33 Tage und einer  $H_2$ -Volumenflussrate von 25 ml/min erreicht wurde (siehe Abb. 4.2-11 und Abb.4.2-12). Die durchschnittliche Sulfatreduktionsrate betrug ca. 1,3 mmol/L h (124,8 mg/L h). Für diese Veränderungen war der Anstieg der gelösten Wasserstoffkonzentration in der Wasserphase verantwortlich.

Aufgrund des Unterschiedes zwischen den beiden Reaktorsystemen hinsichtlich der Sulfatreduktionsraten ist zu vermuten, dass im Reaktor I sich eine andere Bakterienzönose herausgebildet hatte als im Reaktor II. Diese zeigte eine höhere Umsatzrate. Im Reaktor I konnte keine um den Elektronendonator konkurrierende Methanbildung beobachtet werden, während im Reaktor II vermutlich ein Anteil des Wasserstoffs für die Methanbildung genutzt wurde (Preuß 2004).

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die SRR stark vom Reaktortyp, von der  $H_2$ -Volumenstrommenge, von der Bakteriengemeinschaft usw. abhängt. Literaturangaben belegen, dass die SRR im Gas-lift-Reaktor (von 625 bis 1250 mg/L h) und im Festbett-Reaktor (von 120 bis 200 mg/L h) wesentlich höher als in Batch-Reaktor (von 32 bis 83 mg/L h) waren.

Generell zeigt sich, dass für eine Bewertung der Leistungsfähigkeit von autotrophen mikrobiellen sulfatreduzierenden Reaktorsystemen die reaktionsvolumenspezifische SRR von entscheidender Bedeutung ist. Dieser Wert spiegelt die Kinetik der Sulfatreduktionsprozesse im Bioreaktor wider. Mit diesem Parameter können erste Ab-



schätzungen zur Maßstabsvergrößerung vom Labor- zum Großmaßstab gemacht werden.

### 5.2.3 Wasserstoffertragskoeffizient

Neben der SRR ist der  $H_2$ -Ertragskoeffizient ein wichtiger Richtwert zur Einschätzung der Effektivität des Wasserstoffs für die Behandlungsprozesse.

Foucher et al. (2001) berichteten, dass bei einer  $H_2$ -Verbrauchsrate von 5 bis 7 mmol/L h die durchschnittliche SRR ca. 1,2 mmol/L h betrug. Diese ergab einen  $H_2$ -Ertragskoeffizient von ca. 70%. In anderen Untersuchungen wie z.B. bei denen von van Houten et al. (1994 und 2006) lag dieser Wert sogar bei 88%.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Wasserstoffertragskoeffizient in Abhängigkeit von variierenden  $H_2$ -Volumenflüssen charakterisiert. Die Ergebnisse vom Reaktor I (Propionat als Kohlenstoffquelle) bei einer hydraulischen Verweilzeit von 0,33 Tage zeigen erwartungsgemäß einen Einfluss des Wasserstoffvolumenflusses auf die SRR (siehe Abb. 4.2-11 und 4.2-12). In der Regel stiegen die SRR proportional mit der  $H_2$ -Volumenflussrate. Dennoch wurde der höchste durchschnittliche  $H_2$ -Ertragskoeffizient mit ca. 58,6% bei der relativ geringen Begasungsrate von 12 ml/min erreicht (siehe Abb. 4.2-12).

Es wurden sowohl in dem Reaktor I (Propionat als Kohlenstoffquelle) als auch in dem Reaktor II (Methanol als Kohlenstoffquelle) nicht alle aus dem Wasserstoff verfügbaren Elektronen zur Sulfatreduktion genutzt. In oxischen sulfathaltigen Bergbauwässern liegen in der Regel weitere Elektronenakzeptoren wie Sauerstoff oder Eisen(III) vor, außerdem wurde teilweise der Wasserstoff mit  $CO_2$  zu Acetat umgewandelt. Die effiziente Verwertung von Wasserstoff als Hauptelektronendonator und Methanol bzw. Propionat als Kohlenstoffquelle hängt somit vor allem von einem möglichst hohen Transfer von Reduktionsäquivalenten zum sulfatreduzierenden Bakterium ab. Dabei zeigten sich, wie auch bei der Verwertung anderer Kohlenstoffquellen, Unterschiede zwischen den beiden Reaktoren hinsichtlich der Biomassebildung je reduzierter Menge an Sulfat. Weiterhin zeigte sich bei Reaktor I eine höhere Effizienz bei der Wasserstoffverwertung als im Reaktor II, d.h. das Verhältnis von reduziertem Sulfat je Wasserstoff war im Reaktor I höherer als im Reaktor II. Eine mögliche Ursache für die Unterschiede zwischen Reaktor I und Reaktor II war die unterschiedliche Kohlenstoffquelle (Propionat bzw. Methanol) und die daraus resultierenden Unterschiede in der Zusammensetzung der involvierten Bakterienzönose und der sich wiederum

daraus ergebenden unterschiedlichen Stoffwechselwege. Das bedeutet, dass sich die Auswahl der Kohlenstoffquelle auf die Effizienz des technischen Verfahrens wesentlich auswirken kann.

Generell zeigt sich, dass zur Einschätzung der Effektivität der Behandlung saurer Grubenwässer in Bioreaktoren mittels Wasserstoff als Elektronendonator zur Sulfatreduktion der Sulfatreduktionsertrag eine wichtige Rolle spielt. Dieser Wert spiegelt besser den Chemikalienaufwand für die Sulfatreduktion wider und ist damit entscheidend für die ökonomische Effektivität des Verfahrens.

#### **5.2.4 Schwermetallkonzentration**

Durch die Sulfatreduktion wurde Sulfid in der Lösung gebildet. Nach van Houten et al. (1994) lag die Konzentration an Gesamtsulfid in der Lösung bei 450 bis 910 mg/L; in anderen Untersuchungen von Bilek (2005; 2006a) und Bilek et al. (2007) kam es zu etwas geringeren Werten (ca. 70 mg/L). Bei Anwesenheit von Sulfid in der Lösung fallen Schwermetalle in Formen von Metallsulfiden aus und werden aus der Lösung entfernt. In den Untersuchungssystemen zeigte sich, dass die Konzentrationen an Schwermetallionen wie z.B. Eisen- und Zinkionen im Ablauf wesentlich abnahmen, trotz hoher Zulaufkonzentrationen an Eisen (0,224 g/L) (Bilek *et al.* 2007), Zink (3-5 g/L) und Mn (0,35 g/L) (van Houten *et al.* 2006).

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktorsysteme erreichten eine durchschnittliche Konzentration an Gesamtsulfid von 20 bis 65 mg/L. Damit wurden die gelösten Schwermetallionen aus der Wasserphase weitgehend in Form von Schwermetallsulfiden entfernt. Die Restkonzentration an gelöstem Schwermetall, wie z.B. Eisen, war in den Abläufen in beiden Versuchsphasen (A und B) sehr gering (siehe Abb. 4.2-7).

Generell ist zu schließen, dass die starke Reduktionsaktivität des Elektronendonators Wasserstoff für die mikrobielle Sulfatreduktion eine entscheidende Rolle bei der Anwendung für die Behandlung von AMD spielen kann. Einerseits war die Anhebung des pH-Wertes durch die Sulfidbildung während der autotrophen mikrobiellen Sulfatreduktionsprozesse erwartungsgemäß, andererseits zeigte sich, dass aus Wasserstoff und CO<sub>2</sub> eine organische Kohlenstoffquelle wie z.B. Acetat gebildet wurde. Diesen Prozess gilt es im technischen Verfahren zu minimieren. Die niedrigeren Kosten für H<sub>2</sub>, die hohe SRR bzw. der hohe H<sub>2</sub>-Verbrauchsertrag im Vergleich zu anderen Substraten zeichnen H<sub>2</sub> als Substrat mit großem technischen Potenzial für die Ver-

fahrenentwicklung und mit günstigeren Betriebskosten zur Behandlung von AMD bzw. sulfathaltigen industriellen Abwässern aus. Damit wurde im Rahmen dieser Arbeit der Grundstein gelegt für eine weitergehende Entwicklung von HP-Systemen mit  $H_2$  als zusätzlichem Energiesubstrat zur Stimulation der autotrophen dissimilatorischen Sulfatreduktion, und für die Optimierung der Behandlung von AMD im Labormaßstab.

### **5.3 Ergebnisse von den Labormodellwetlands**

Wie bereits in den Kapiteln 5.1 und 5.2 gezeigt, ist die Effizienz der Reinigungsprozesse von AMD in den Wetlandssystemen grundsätzlich hinsichtlich der Verfügbarkeit von Elektronendonatoren limitiert. Zur Stimulation der autotrophen mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion wurde in Bioreaktoren Wasserstoff als Elektronendonator eingesetzt.

Aufgrund der geringeren Umsatzraten hinsichtlich der dissimilatorischen Sulfatreduktion in den verschiedenen im Labormaßstab getesteten Wetlands entstand die Idee, die autotrophe dissimilatorische Sulfatreduktion in Wetlands mittels Wasserstoff zu stimulieren. Es sollte weiterhin getestet werden, ob der von den Pflanzen abgegebene Kohlenstoff für das Bakterienbiomassewachstum der autotrophen sulfatreduzierenden Bakterien ausreichend ist, so dass keine weitere Notwendigkeit besteht, Chemikalien (wie  $CO_2$  oder  $CaCO_3$  etc.) zuzudosieren, um den Kohlenstoffbedarf des Prozesses zu decken. Aufgrund der hydraulischen Verhältnisse und zur Vermeidung des Zusetzens von Bodenporen in Wetlands mit Bodenmatrix wurde das HP-System hierfür gewählt.

Es wurde unter ausgewählten Bedingungen (verschiedene Zusammensetzung des AMD, verschiedene Frachten etc.) der Einfluss der Kombination von HP mit der Wasserstoffzudosierung auf die Wasserparameter untersucht.

#### **5.3.1 pH-Wert**

In Abb. 4.3-1 zeigt sich ein deutlicher Einfluss des Wasserstoffeintrags auf die Anhebung des pH-Wertes im Wetlandssystem (HP).

Der pH-Wert-Anstieg war im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Autoren ähnlich, die Kalkstein als Bodenmatrix in Wetlands einsetzten (Hedin *et al.* 1994; Ziemkiewicz *et al.* 2003) bzw. organische Materialien als zusätzliche Elektronendonatorquelle zugeben (O'sullivan *et al.* 2004; O'sullivan und Otte 2007). Im Allgemeinen erhöhten sich in der Sommerzeit (Versuchsphase A, Sulfatkonzentration von ca. 450 mg/L) die

durchschnittlichen pH-Werte von  $4,2 \pm 0,27$  im Zulauf auf  $6,5 \pm 0,2$  im Ablauf und in der Herbstzeit (Versuchsphase B) mit einer geringeren Sulfatkonzentration (ca. 160 mg/L) und höherer Eisenkonzentration (ca. 100 mg/L) im Zulauf von  $4,0 \pm 0,4$  auf  $6,6 \pm 0,24$  (siehe Abb. 4.3-1). Aufgrund der relativ hohen Rezirkulationsrate vom Ablauf in den Zulauf von HP konnte in der Wasserphase vom HP-System erwartungsgemäß eine geringe Abhängigkeit der an Eisen- und Sulfatkonzentrationen und des pH-Wertes von der Fließstrecke beobachtet werden.

So waren in der Versuchsphase A mit geringeren Konzentrationen an Eisen (ca. 16 mg/L) und höheren Konzentrationen an Sulfat (ca. 450 mg/L) im Zulauf bzw. mit durchschnittlicher  $H_2$ -Volumenflussrate von ca. 35 ml/h die durchschnittlichen pH-Werte bei allen Messpunkten entlang der Fließstrecke im Wesentlichen gleich. Während in der Versuchsphase B mit höherer Konzentration an Eisen (ca. 100 mg/L) und geringeren Sulfatkonzentration (ca. 160 mg/L) bzw. mit höherer  $H_2$ -Volumenflussrate von ca. 49 ml/h waren die Werte entlang der Fließstrecke unterschiedlich. Die höchsten Werte wurden bei der Fließstrecke von 50 cm bestimmt. Die durchschnittlichen pH-Werte erreichten im Untersuchungszeitraum ca.  $6,23 \pm 0,23$ . Nach der Fließstrecke von 75 cm sanken die Werte um 0,7 Einheiten im Vergleich zur Fließstrecke von 50 cm ab. Im Wesentlichen war der Anstieg des pH-Wertes zu Anfang der Untersuchungszeiträume höher als im weiteren Versuchsverlauf.

Während bei direkter Behandlung von AMD in den Wetlandsystemen ohne Zudosierung von Wasserstoff die Sulfidbildung nicht nachgewiesen wurde, trat bei Wasserstoffzudosierung eine Sulfidbildung ein (siehe Abb. 4.3-4). Dadurch wurden Protonen entfernt und der pH-Wert erhöhte sich. In der Regel war der Anstieg des pH-Wertes proportional zur Zunahme der Sulfatreduktionsrate und der Erhöhung der Sulfidkonzentration. Innerhalb des Beckens, entlang der Fließstrecke, nahm die Sulfatfracht ab und die Sulfidkonzentration stieg an (siehe Abb. 4.3-4 und Abb. 4.3-5). Dabei erscheint es als eine Ausnahme, dass der durchschnittliche pH-Wert während der Versuchsphase B nach einer Fließstrecke von 75 cm absank. Eine mögliche Ursache dafür kann sein, dass bei Freisetzung der Protonen durch die Reoxidaionsprozesse von Eisensulfid bzw. in die Umgebung des Wurzelraums zurückgeführt werden (McIntyre *et al.* 1990; Stark und Williams 1995; Webb *et al.* 1998). Weitergehend reagierten die freigesetzten Protonen mit Sulfid um  $H_2S$  zu bilden. Der undissoziierte Schwefelwasserstoff könnte toxisch für die Bakterien gewesen sein (Olezkiewicz *et al.* 1989; Collieran *et al.* 1995; Hulshoff Pol *et al.* 1998).

Im weiteren Untersuchungsverlauf (Versuchsphase B) wurde beobachtet, dass in den Abläufen zum Ende der Versuchszeiträume (Phase B) die pH-Werte regelmäßig absanken. Nach Hartmann (1992); Utgikar et al. (2002); Bhagat et al. (2004) und Meulepas et al. (2010) wirken Ausfällungen auf den Bakterienzellwänden inhibierend auf die Aktivität der sulfatreduzierenden Bakterien. Bakterien siedeln sich in diesem Wetlandssystem hauptsächlich an den Wurzeln an, wobei vielfältige biologische, physikalische und chemische Prozesse stattfinden. Unter bestimmten Bedingungen wurden nicht nur Schwermetallsulfide, sondern auch Schwermetallhydroxide oder -oxhydroxide (wie z.B.  $\text{FeOOH}$ ) gebildet. Diese Fällungen bilden sich auch an der Oberfläche der Bakterienzellen, weswegen die Affinität der Enzyme zu Wasserstoff verringert worden sein könnte. Diese Hemmung könnte sich auch negativ auf den autotrophen dissimilatorischen Sulfatreduktionsprozess auswirken. Somit wäre die pH-Wert-Abnahme evtl. teilweise zu erklären (siehe Abb. 4.3-2).

Generell ist zu schließen, dass die Behandlung saurer Grubenwässer im HP- Wetlandssystem in der Kombination mit Wasserstoffzugabe einen starken Einfluss auf den pH-Wert-Anstieg zeigte. Hierbei spielte der Wasserstoff als zusätzliche Elektronendonatorquelle für die mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion eine entscheidende Rolle. Außerdem wurden im Wesentlichen Rhizodepositionsprodukte der Pflanzen als leicht bioverfügbare Kohlenstoffquelle für das Bakterienwachstum geliefert. Die Sulfidbildung wirkte sich auf die Veränderung des pH-Wertes aus. Durch die Hydrolyse des Sulfids wurde  $\text{OH}^-$  gebildet; außerdem wurde der pH-Wert durch die Reaktionsprozesse zwischen Sulfid und Proton zu Hydrogensulfid ( $\text{HS}^-$ ) und Dihydrogensulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ) angehoben.

Das Problem der Versorgung der Wetlandssysteme mit genügend Wasserstoff ist bedingt durch dessen geringe Wasserlöslichkeit. Die Löslichkeit von Wasserstoff beträgt bei einem pH-Wert von 7 bei 20°C nur maximal ca. 1,6 mg/L. Weil die Aktivität der sulfatreduzierenden Bakterien von der Wasserstoffkonzentration abhängt, ist somit die pH-Wert-Anhebung unter bestimmten Bedingungen dadurch indirekt limitiert.

### **5.3.2 Spezifische Sulfatfracht**

Einer der entscheidenden Prozesse bei der Reinigung des AMD war unter diesen Bedingungen die mikrobielle autotrophe dissimilatorische Sulfatreduktion. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluss auf die Sulfatfracht in diesem Wetlandssystem. Bei Versuchsphase A (mit höherer Konzentration an Sulfat im Zulauf

bzw. mit einer  $H_2$ -Volumenflußrate von ca. 35 ml/h) erreichte die durchschnittliche Abnahme der Sulfatfracht in den Abläufen höhere Werte als in Versuchsphase B (mit niedrigerer Sulfatkonzentration im Zulauf bzw. mit höherer  $H_2$ -Volumenflußrate von 49 ml/h). Die Werte betragen bei der Versuchsphase A ca. 82% ( $11,72 \pm 1,2 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) und sind damit höher als die durchschnittliche Abnahme der Sulfatfracht im Ablauf bei der Phase B; hier liegt der Wert bei nur 50% ( $1,85 \pm 0,81 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ ) (siehe Abb. 4.3-5). Trotz der Unterschiede zwischen den Sulfatfrachten im Zulauf in beiden Phasen waren die Unterschiede der Sulfatfrachten in den Abläufen unwesentlich. Innerhalb des Beckens jedoch (an allen Messpunkten) war die Abnahme der Sulfatfracht in den beiden Versuchsphasen (A und B) entlang der Fließstrecke unterschiedlich. Hier zeigen die Ergebnisse, dass die Sulfatfrachten im Wesentlichen in Abhängigkeit der Fließstrecke gleichmäßig absanken. Die Ergebnisse der beiden Versuchsphasen (A und B) deuten darauf hin, dass die Abnahme der Sulfatfracht von der Anfangskonzentration an Sulfat abhängt. Ein Vergleich der beiden Versuchsphasen hinsichtlich der Abnahme der Sulfatfracht bis zum ersten Meßpunkt bei einer Fließstrecke von 25 cm zeigte bei der Versuchsphase A (mit höherer Sulfatkonzentration im Zulauf) höhere Werte als bei der Versuchsphase B. In weiteren Vergleichen hinsichtlich der Sulfatfracht in der Fließstrecke von 25 cm bei der Phase A sind gleiche Werte im Zulauf wie bei der Phase B zu beobachten. Die Ergebnisse zeigen, dass die Abnahme der Sulfatfracht in dieser Situation annähernd gleiche Werte erreichte.

Wie oben dargestellt, wurde in den Wetlandsystemen ohne Zudosierung von organischen Verbindungen oder Wasserstoff die Abnahme der Sulfatfracht wesentlich durch die physikalischen bzw. chemischen Prozessen realisiert; in den Bioreaktoren mit Wasserstoffzudosierung war die autotrophe dissimilatorische Sulfatreduktion dafür verantwortlich. Bei Wasserstoffzudosierung ins Wetland fanden alle wichtigen Mechanismen zur Sulfatentfernung aus den beiden verschiedenen Systemen, Bioreaktor und Wetland, zusammen in einer Stufe statt, wie z.B. autotropher dissimilatorischer Sulfatreduktionsprozess, Sorptions- und Kopräzipitationsprozesse usw. Unter diesen Bedingungen war die mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion, stimuliert durch die Zudosierung von Wasserstoff, der Hauptprozess zur Sulfatentfernung.

Generell zeigt sich, dass die Lieferung von genügend Reduktionsäquivalenten für die mikrobielle Sulfatreduktion eine entscheidene Rolle spielte. Unter diesen Bedingungen wurde Sulfid gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfidbildung war von vielen wichtigen Faktoren abhängig, eine davon war die Konzentration an Sulfat. Die

Sulfidbildung wirkte sich stark auf die Veränderung des pH-Wertes, auf die Schwermetallentfernung und auf das Redoxpotential aus.

### 5.3.3 Spezifische Metallfrachten

Alle prinzipiell wichtigen Mechanismen zur Metallentfernung im Gesamtprozess waren chemische und physikalische Prozesse und im weiteren Sinne Fällungsprozesse oder deren Folgen. Die mikrobielle Sulfidbildung im Wetlandsystem unter bestimmten Bedingungen, d.h. bei Wasserstoffzudosierung, stellte dabei den Kern des Prozesses dar. Außerdem bestand die wichtige Möglichkeit der Schwermetallentfernung durch Sorption an der Oberfläche der Mikroorganismen, der Bodenpartikel und der Wurzeln bzw. durch Kopräzipitationsprozesse.

Trotz relativ hoher Sulfatfracht wurde genügend Sulfid in der Wasserphase von HP gebildet, so dass eine fast vollständige Entfernung der Schwermetalle aus der Lösung erreicht wurde (siehe Kapitel 4.3). Aufgrund sehr geringer Löslichkeitsprodukte hinsichtlich des Schwermetallsulfids und der Metallhydroxide fielen bei der Sulfidbildung die Metalle entweder in Form der Schwermetallsulfide oder als Folge des angestiegenen pH-Wertes in Form der Hydroxide (wie z.B.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) aus und wurden dadurch aus der Wasserphase entfernt. Außerdem wurden die Metallionen im Wetlandsystem vermutlich zusätzlich durch Adsorptions- oder Mitfällungsprozesse entfernt.

Die Ergebnisse zeigten einen starken Einfluss der dissimilatorischen Sulfatreduktion und der damit verbundenen Sulfidbildung auf die Metallentfernung bei der Behandlung von AMD. Trotz relativ hoher Konzentrationen im Zulauf (wie z.B. ca. 100 mg/L für Gesamteisen und ca. 14 mg/L für Al) waren die Konzentrationen an Schwermetall- bzw. Aluminiumionen im Ablauf sehr gering. Während der Versuchszeiträume war die durchschnittliche Entfernung dieser Metallfrachten im Ablauf bzw. innerhalb des Beckens fast vollständig. Sie lag bei 99% für Gesamteisen bei beiden Versuchsphasen ( $0,48 \text{ g/m}^2 \text{ d}$  Phase A und  $2,35 \text{ g/m}^2 \text{ d}$  bei Phase B), für Zink bei ca. 97% ( $49,5 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ) bei Phase A und ca. 94% ( $30,5 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ) bei Phase B, für Mangan bei ca. 93% ( $39 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$  in Phase A) und bei ca. 72% ( $23 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$  in Phase B) bzw. für Aluminium bei ca. 99,5% ( $414 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$  in Phase A) und ca. 98% ( $203,6 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$  in Phase B) (siehe Abb. 4.3-6, Abb. 4.3-7 und Abb. 4.3-8). Innerhalb des Beckens entlang den Fließstrecken unterschieden sich bei beiden Versuchphasen (A und B) die Werte im Vergleich zu den Ablaufwerten nur unwesentlich. Die betrugen für Eisen

ca. 99%, für Zink ca. 95% und für Mangan ca. 90% bei Phase A und ca. 70% bei Phase B.

Unter den Bedingungen eines niedrigen Redoxpotentials (ca. -300 mV), annähernd neutralen pH-Werts (6,5) und einer hohen Sulfidkonzentration können aufgrund der sehr geringen Löslichkeitsprodukte der Schwermetallsulfide, Metallhydroxide (Cheong *et al.* 1998) und einiger Metallkarbonate (Lide 1996) die Schwermetallpräzipitate überwiegend in Form von Schwermetallsulfid, Metallhydroxide oder Metalloxyhydroxid wie z.B. Eisenoxihydroxid, bzw. Kopräzipitate gebildet werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die Metallsulfide wie von Eisen und Mangan bei niedrigem Redoxpotential und Restsulfidbildung weitgehend zu Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) und  $\text{MnS}_2$  umgewandelt werden.

Generell ist zu schließen, dass durch die Wasserstoffzudosierung ins Wetlandssystem ein vorteilhaftes anaerobes Milieu für die autotrophen mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktionsprozesse gebildet wurde. Es kam zu einer Anhebung des pH-Wertes, das Redoxpotential sank und die Schwermetalle wurden aus der Wasserphase entfernt. Utgikar *et al.* (2002) konnte in Modellversuchen eine Inhibierung der mikrobiellen SRB durch Ablagerung von Metallsulfid-Präzipitaten auf der Zelloberfläche beobachten. Inwiefern dies im Wetlandprozess zutraf, konnte unter diesen Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden.

## **6 Zusammenfassung**

Der Einsatz von Pflanzenkläranlagen zur Behandlung von Abwässern, insbesondere von AMD bzw. die Verwendung von Wasserstoff als Elektronendonatorquelle zur mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion findet in den letzten Jahren zunehmendes Interesse.

Der ausgeprägte Vorteil solcher Reinigungsverfahren liegt in der Regel im geringen Aufwand bei der Umsetzung und beim Betrieb; insbesondere kostet Wasserstoff relativ wenig im Vergleich zu organischen Kohlenstoffverbindungen und erzielt hohe Sulfatreduktionsraten. Durch die Verwendung von Wasserstoff bzw. verschiedenen Wetlandsystemen, mit ihrer Fähigkeit anaerobe Bedingungen im Wurzelraum zu gewährleisten, können saure Grubenwässer bzw. schwermetallbelastete, sulfathaltige Abwässer behandelt werden. Das grundlegende Prinzip basiert auf einer Kopplung von mikrobiellen Sulfatreduktion-, Ausfällung-, Adsorption-, und Mitfällungsprozessen, wobei Elektronendonatoren zur Sulfatreduktion aus der Abgabe organischer Verbin-



dungen durch die Rhizodepositionsprodukte oder Wasserstoffzudosierung geliefert werden. Die Protonenentfernung erfolgt durch sulfidische Protonierung zu  $\text{HS}^-$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , wodurch wiederum Schwermetalle durch sulfidische Fällung entfernt werden. Diese Prozesse wurden unter bestimmten Bedingungen und mittels verschiedener Systeme im Labormaßstab mit der mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion realisiert.

Hierbei setzte die vorliegende Arbeit an und sollte am Beispiel verschiedener Wetlandsysteme wie subsurface flow Wetland, schwimmende Pflanzenmatte und surface flow Wetland einen Einfluss der verschiedenen Wetlanddesigns, Fließstrecken bzw. Bodenwasserschichten und damit der Hydraulik auf die Schadstofffrachten eines Modellabwassers aufzeigen. Außerdem wurde die Effizienz der Verwendung von Wasserstoff als Elektronendonatorquelle zur mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion in Kombination mit verschiedenen organischen Verbindungen wie z.B. Methanol und Propionat als Kohlenstoffsubstrate für das Bakterienwachstum bzw. mit verschiedenen  $\text{H}_2$ -Volumenflussraten und Verweilzeiten in Bioreaktoren abgeschätzt. Weiterhin sollte auch die Effizienz der Behandlung von AMD mit einer Wasserstoffzudosierung in ein Hydroponiksystem im Labormaßstab unter verschiedenen Bedingungen (verschiedenen Zusammensetzungen des künstlichen AMD etc.) getestet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit ergaben sich folgende Erkenntnisse:

1. Um die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Wetlandsysteme zur Behandlung eines Modellabwassers zu erfassen, wurden detaillierte Untersuchungen in den drei verschiedenen Wetlandsystemen subsurface flow Wetland (SSF), schwimmende Pflanzenmatte (HP) und surface flow Wetland (SF) im Labormaßstab realisiert, welche mit der Flatterbinse (*Juncus effusus*) bepflanzt waren.

- Die Behandlung des künstlichen AMD in den verschiedenen Wetlandsystemen ohne Wasserstoffzudosierung ergab nur eine unwesentliche Veränderung des pH-Wertes. Der Einfluss der Wurzelraumpassage auf die Basenkapazitätsentfernung und Schwermetallentfernung (wie z.B. Eisen, Zink), bzw. Sulfatentfernung war ausgeprägter.

- 1.1 Die durchschnittliche Abnahme der Basenkapazitätsfrachten im Ablauf erreichten in der Versuchsphase A beim SSF ca. 32%, beim SF ca. 25% und beim HP

nur ca. 17%. Die durchschnittlichen Abnahmen bei der Wurzelraumpassage betrugen beim SSF ca. 58% für Fe und 21% für Sulfat; beim SF ca. 51% für Fe und ca. 21% für Sulfat und beim HP nur ca. 38% für Fe und ca. 11% für Sulfat. In der Herbstzeit (Phase B) waren die Werte trotz einer längeren hydraulischen Verweilzeit geringer. So betrug die durchschnittliche Abnahme der Basenkapazitätsfracht in den Abläufen beim SSF ca. 21%, beim SF 23% und HP ca. 15%. Die durchschnittlichen Abnahmewerte der Schwermetallfrachten in den Abläufen lagen während dieser Versuchsphase im SSF bei ca. 58% für Eisen und 32% für Zink. Beim SF waren es 51% für Eisen und 28% für Zink, und im HP 38% für Eisen und 31% für Zink. Für Sulfat waren die Werte in den drei Wetlands mit ca. 10% annähernd gleich.

1.2 Aufgrund der hohen Protonenfracht (niedriger pH-Wert) und der geringen Konzentration an DOC im Porenwasser der Wetlandsysteme waren die Pflanzen nicht in der Lage, unter diesen Versuchsbedingungen genügen Reduktionsäquivalente (bioverfügbare Rhizodepositionsprodukte) für die mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion zu liefern, so dass der pH-Wert noch weitgehend unter dem physiologischen Optimum der entsprechenden Bakteriengruppen lag, und es somit auch nicht zur Sulfidbildung kam.

1.3 In den drei verschiedenen Wetlandsystemen wurde die Abnahme der Schwermetall-, Sulfatfracht bzw. Basenkapazitätsfracht unter den gegebenen Bedingungen (insbesondere relativ hohes Redoxpotential) im Wesentlichen durch die Bildung und Ausfällung von Fe-Hydroxosulfat und Hydroxiden bewirkt. Damit ergab sich das Potenzial für die Adsorption weiterer Schwermetalle bzw. von Sulfat an der Oberfläche der sedimentierenden Eisen(III)-Minerale.

1.4 Bei der Einschätzung der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Wetlandsysteme für die Behandlung saurer Grubenwässer war im Allgemeinen die Behandlungseffektivität des SSF am besten, gefolgt vom SF und HP.

2. In weiteren Arbeiten wurden in Bioreaktoren mit kontinuierlicher Betriebsweise Voraussetzungen geschaffen, die die Nutzung von Wasserstoff als Elektronendonatorquelle und Methanol bzw. Propionat als Kohlenstoffsubstrat für das Bakterienwachstum von sulfatreduzierenden Bakterien unter verschiedenen Versuchsbedingungen erlaubten.

2.1 Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass die Verwendung von Wasserstoff als Elektronendonator zur mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion in beiden Bio-

reaktoren für die Behandlung des eingesetzten künstlichen AMD sehr effizient war. Durch die Sulfidbildung wurden Protonen und Metallionen aus der Lösung entfernt. Die durchschnittlichen pH-Werte stiegen in den Bioreaktoren von 2,7 im Zulauf auf 7-8 im Ablauf an. In Anwesenheit von relativ hohen Restkonzentrationen an Sulfid war die Restkonzentration an Schwermetallen (wie z.B. an Eisen) im Ablauf unwesentlich, d.h. Eisen wurde unter diesen Bedingungen fast vollständig entfernt.

2.2 Bei der kontinuierlichen Kultivierung im Reaktor I (mit Propionat als Kohlenstoffquelle) waren die durchschnittlichen Bakterienwachstumsraten 0,089 und 0,126  $\text{h}^{-1}$  und die durchschnittlichen Sulfatreduktionsraten ca. 0,81 und 1,14 mmol/L h bei Phase A (mit VWZ. 0,47 Tagen und Konzentration an Propionat 3,7 mmol/L) und Phase B. (mit VWZ. 0,33 Tagen und Konzentration an Propionat 5,4 mmol/L). Während der kontinuierlichen Kultivierung im Reaktor II (mit Methanol als Kohlenstoffquelle) erreichten die Bakterienwachstumsraten Werte von nur 0,008 (Phase A) und 0,009  $\text{h}^{-1}$  (Phase B) und die durchschnittliche Sulfatreduktionsrate betrug 0,035 (Phase A) und 0,05 mmol/L h (Phase B).

2.3 Der höchste durchschnittliche  $\text{H}_2$ -Ertragskoeffizient wurde bei der kontinuierlichen Kultivierung im Reaktor I (mit Propionat als Kohlenstoffquelle) mit ca. 58,62% bei einer Begasungsrate von 12 ml/min erreicht.

2.4 Anhand der Ergebnisse kann man zur Leistungsfähigkeit der verschiedenen Bioreaktoren zur Behandlung eines Modellabwassers auswertend sagen, dass im Allgemeinen die Verwendung von Wasserstoff als Elektronendonator zur autotrophen mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion für die Behandlung von AMD sehr effektiv war. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen dieser Arbeit erreichte die Verwendung von Propionat als Kohlenstoffsubstrat für das Bakterienwachstum eine bessere Behandlungseffektivität als die Verwendung von Methanol.

3 Nach der Verfahrenskonzeption der aktiven Stimulation von autotrophen sulfatreduzierenden Bakterien wurde unter ausgewählten Bedingungen (verschiedene Zusammensetzungen des AMD, verschiedene Frachten etc.) der Einfluss einer Kombination von HP mit einer Wasserstoffzudosierung auf die Wasserparameter untersucht. Unter diesen Bedingungen spielten die Rhizodepositionsprodukte dieser Pflanzenkläranlage als leicht bioverfügbare organische Verbindungen für das Bakterienbiomassewachstum der SRB und für dissimilatorische Sulfatreduktionsprozesse eine essentielle Rolle. Die Wasserstoffzudosierung spielte als Elektronendonator zur

Stimulation der autotrophen mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion ebenfalls eine wichtige Rolle.

3.1 Die Wasserstoffzudosierung in das HP lieferte genügend Reduktionsäquivalente für die mikrobielle Sulfatreduktion, wodurch Sulfid gebildet wurde. Weitergehend wirkte sich dies positiv auf die Behandlung des künstlichen AMD aus. Durch die Sulfidbildung wurden Protonen und Metallionen entfernt. Die durchschnittlichen pH-Werte stiegen von ca.  $4,0 \pm 0,3$  im Zulauf auf ca.  $6,6 \pm 0,24$  im Ablauf an.

3.2 Unter diesen Bedingungen wurde im Wetlandsystem die Abnahme der Metallfracht im Wesentlichen durch die Bildung von Metallsulfid bzw. Metallhydroxiden (wie z.B.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) bewirkt. Damit ergab sich das Potenzial für die Adsorption weiterer Schwermetalle bzw. Sulfat an die Oberfläche der sedimentierenden Metallminerale. Die Abnahme der Sulfatfracht fand im Wesentlichen durch die mikrobiellen Sulfatreduktionsprozesse statt. Außerdem trugen vermutlich auch die Sorptionsprozesse an der Oberfläche des Sediments und Mitfällungsprozesse zur Sulfatentfernung bei.

3.3 Unabhängig von der Jahreszeit (Sommer oder Herbst) war die Metallentfernung im Ablauf für Eisen fast vollständig (99%). Sie betrug 92 bis 97% für Zink, 72 bis 96% für Mangan und 98 bis 99,5% für Aluminium.

3.4 Für die Sulfatentfernung erreichte die durchschnittliche Abnahme der Sulfatfracht im Ablauf ca. 82% bei der Phase A und 50% bei der Phase B.

3.4 Es ist zu schließen, dass die Verwendung von Wasserstoff als zusätzliche Elektronendonatorquelle die geforderten Kriterien zur Behandlung von AMD im Wetlandsystem erfüllte. Wichtige Faktoren waren hierbei die Bereitstellung von genügend Reduktionsäquivalenten für die mikrobielle Sulfatreduktion, die Erzielung hoher Sulfatreduktionsraten sowie fast vollständiger Schwermetallentfernung, die Anhebung des pH-Wertes im System sowie niedrige Bereitstellungskosten des Elektronendonators.

## Literatur

- Acheampong, M. A., Meulepas, R. J. W. and Lens, P. N. L. (2010). "Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **85**(5): 590-613.
- Armstrong, J., Armstrong, W. and Beckett, P. M. (1990). Measurement and modelling of oxygen release from roots of *Phragmites australis*. In: COOPER, P.F., FINDLATER, B.C. (eds.) Constructed wetlands in water pollution control. Pergamon Press, Oxford: 41 - 52.
- Armstrong, J., Armstrong, W., Beckett, P. M., Halder, J. E., Lythe, S., Holt, R. and Sinclair, A. (1996). "Pathways of aeration and the mechanisms and beneficial effects of humidity- and Venturi-induced convections in *Phragmites australis* (Cav) Trin ex Steud." Aquatic Botany **54**: 177-197.
- Armstrong, W., Braendle, R. and Jackson, M. B. (1994). "Mechanisms of flood tolerance in plants." Acta Bot. Neerl. **43**: 307-358.
- Bahlo, K. and Wach, G. (1992). Naturnahe Abwasserreinigung. Planung und Bau von Pflanzentränsanlagen. Ökobuch-Verlag. Staufen.
- Ball, J. W. and Nordstrom, D. K. (1991). WATEQ4F-User's Manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geol. Surv. Open-File Report: 185.
- Baron, D. and Palmer, C. D. (1996). "Solubility of jarosite at 4 - 35 °C." Geochim. Cosmochim. Acta **60**: 185-195.
- Batty, L., Hooley, D. and Younger, P. (2008). "Iron and manganese removal in wetland treatment systems: Rates, processes and implications for management." Science of the Total Environment **394**: 1-8.
- Benito, Y. and Ruiz, M. L. (2002). "Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater." Desalination **142**(3): 229-234.
- Benner, S. G., Blowes, D. W., Gould, W. D., Herbert, R. B. and Ptacek, C. J. (1999). "Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage." Environ. Sci. Technol. **33**: 2793 - 2799.
- Benner, S. G., Blowes, D. W. and Ptacek, C. J. (1997). "A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage." Ground Water Monit. Remed. **17**: 99 - 107.
- Berrow, M. L. and Burridge, J. C. (1991). "Uptake, distribution and effects of metal compounds on plants in Merian, E. (ed.) Metals and their compounds in the environment." Weinheim: 399-410.
- Bhagat, M., Burgess, J. E., Antunes, A. P. M., Whiteley, C. G. and Duncan, J. R. (2004). "Precipitation of mixed metal residues from wastewater utilizing biogenic sulphide." Miner. Eng. **17**: 925-932.
- Bick, H. (1993). Ökologie. Gustav Fischer Verlag. Stuttgart.

- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Carlson, L. and Murad, E. (1990). "A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters." Geochim. Cosmochim. Acta **54**: 2743-2758.
- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L. and Wolf, M. (1996). "Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters." Geochim. Cosmochim. Acta **60**: 2111-2121.
- Bilek, F. (2005). Entwicklung und anlagentechnische Umsetzung einer neuen Prozesskette zur in-situ Sulfatdekontamination und Alkaliminierung schwefelsäurer Grubenwässer. Wissenschaftliche Mitteilungen des Institutes für Geologie der Bergakademie Freiberg. Sachsen. **28**: 21-26.
- Bilek, F. (2006a). Batchversuche zur Sulfatreduktion durch autotrophe Mikroorganismen im natürlichen Grundwasserleiter - Gegenwärtiger Stand. Wissenschaftliche Mitteilungen des Institutes für Geologie der Bergakademie Freiberg. Sachsen. **31**: 153-158.
- Bilek, F., Wagner, S. and Pelzel, C. (2007). Technikumsversuch zur Eisen- und Sulfatabscheidung durch autotrophe Sulfatreduktion im in-situ Reaktor - bisherige Ergebnisse. Wissenschaftliche Mitteilungen des Institutes für Geologie der Bergakademie Freiberg. Sachsen. **35**: 49-56.
- Bissinger, V., Jander, J. and Tittel, J. (2000). "A new medium free of organic carbon to cultivate organisms from extremely acidic mining lakes (pH 2.7)." Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica **28**(6): 310-312.
- Blume, A. (2007). "Ionenaustauscher, aus Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie, website: <http://www.chemieunterricht.de/de2/iat/iinhaltv.htm> Letzte Überarbeitung: 11. April 2007, Dagmar Wiechoczek."
- Bowen, G. D. and Rovira, A. D. (1976). "Microbial colonization of plant roots." Annu. Rev. Phytopathol. **14**: 121-144.
- Bradford, M. M. (1976). "A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding." Anal. Biochem. **72**: 248-254.
- Brady, K. S., Bigham, J. M., Jaynes, W. F. and Logan, T. J. (1986). "Influence of sulfate on Feoxide formation: comparisons with a stream receiving acid mine drainage." Clays and Clay Minerals **34**: 266-274.
- Bridge, T. A. M. and Johnson, D. B. (2000). "Reductive dissolution of ferric iron minerals by Acidiphilium SJH." Geomicrobiol. J. **17**: 193-206.
- Brix, H. and Schierup, H. (1989). "The use of aquatic macrophytes in water-pollution control." Ambio. **18**: 1000-1007.
- Brix, H., Sorrell, B. K. and Schierup, H. H. (1996). "Gas fluxes achieved by in situ convective flow in Phragmites australis." Aquatic Botany **54**: 151-163.
- Brock, T. (1997). Biology of Microorganisms. Eighth Edition, Prentice-Hall, Inc.

- Brown, M., Barley, B. and Wood, H. (2002). "Minewater treatment – technology, application and policy." IWA Publishing(ISBN: 1 84339 004 3).
- Buddhawong, S., Kusch, P., Mattusch, J., Wiessner, A. and Stottmeister, U. (2005). "Removal of arsenic and zinc using different laboratory model wetland systems." Eng. Life Sci. **5**(3): 247-253.
- Caraballo, M. A., Nieto, J. M. and Ayora, C. (2009). "Iron and aluminum precipitates as metals and metalloids sinks in a passive treatment system." Geochim. Cosmochim. Acta **73**: A191.
- Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Macías, F., Nieto, J. M. and Ayora, C. (2009a). "Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations." Applied Geochemistry **24**: 2301–2311.
- Chang, I. S., Shin, P. K. and Kim, B. H. (2000). "Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate." Wat. Res. **34**(4): 1269-1277.
- Cheong, Y. W., Min, J. S. and Kwon, K. S. (1998). "Metal removal efficiencies of substrates for treating acid mine drainage of the Dalsung mine, South Korea." Journal of Geochemical Exploration **64**: 147-152.
- Childress, A. E. and Elimelech, M. (2000). "Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics." Environmental Science & Technology **34**(17): 3710-3716.
- Colleran, E., Finnegan, S. and Lens, P. (1995). "Anaerobic treatment of sulfate-containing waste streams." Antonie van Leeuwenhoek **67**: 29-46.
- Cooper, P. F., Job, G. D., Green, M. B. and Shutes, R. B. E. (1996). "Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment." Swindon, WRc publications.
- Crosby, S. A., Glasson, D. R., Cuttler, A. H., Butler, I., Turner, D. R., Whitfield, M. and Millward, G. E. (1983). "Surface areas and porosities of Fe(III)- and Fe(II)-derived oxyhydroxides." Environ. Sci. Technol. **17**: 709-713.
- Czihak, G., Langer, H. and Ziegler, H. H. (1990). Biologie. Ein Lehrbuch. Springer. Berlin, .
- Deneke, R. and Nixdorf, B. (2002). Gewässerreport Nr.7: Tagungsband zum Workshop Biogene Alkalinitätsproduktion und Neutralisierung als ergänzende Strategie für die Restaurierung von extreme sauren Tagebauseen. BTUC-AR 3/2002, ISSN 1434-6834.
- Dietz, M. L., Yaeger, J., Sajdak, L. R. and Jensen, M. P. (2005). "Characterization of an improved extraction chromatographic material for the separation and preconcentration of strontium from acidic media." Separation Science and Technology **40**(1-3): 349-366.
- Dunbabin, J. S. and Bowmer, K. H. (1992). "Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial wastewater containing metals." The Science of the Total Environment **111**: 151-168.

- Edenborn, H. M. and Brickett, L. A. (2001). "Bacteria in gel probes: comparison of the activity of immobilized sulfate reducing bacteria with in situ sulfate reduction in a wetland sediment." Microb. Meth. **36**: 51-62.
- Eger, P. (1994). "Wetland treatment for trace metal removal from mine drainage: The importance of aerobic and anaerobic processes." Wat. Sci. Tech. **29**(4): 249-256.
- Egli, T. (1995). "The ecological and physiological significance of the growth of heterotrophic microorganisms with mixtures of substrates." Adv. Microb. Ecol. **14**: 305-386.
- Eloff, E., Greben, H. A., Maree, J. P., Radebe, B. V. and Gomes, R. E. (2003). Biological sulfate removal using hydrogen as the energy source. Proceedings of the 8th international mine water association (IMWA) congress. Johannesburg, 20-25 Oct.
- EPA (2000). "Engineered Approaches to In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents." UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY(R-00-008 DC): 542
- Faulwetter, J. L., Gagnon, V., Sundberg, C., Chazarenc, F., Burr, M. D., Brisson, J., Camper, A. K. and Stein, O. R. (2009). "Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: A review." Ecological Engineering **35**(6): 987-1004.
- Ferris, F. G., Tazaki, K. and Fyfe, W. S. (1989). "Iron oxides in acid mine drainage environments and their association with bacteria." Chem. Geol. **74**: 321-330.
- Flessa, H. (1991). Redoxprozesse in Böden in der Nähe von wachsenden und absterbenden Pflanzenwurzeln. Dissertation. TU München.
- Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Khuhasawan, N. and Jindal, R. (2009). "Use of power plant ash to remove and solidify heavy metals from a metal-finishing wastewater." Water Air and Soil Pollution **203**(1-4): 147-154.
- Foucher, S., Battaglia-Brunet, F., Ignatiadis, I. and Morin, D. (2001). "Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid mine drainage and metals recovery." Chem. Eng. Sci. **56**: 1639-1645.
- Fu, F. L., Chen, R. M. and Xiong, Y. (2006). "Application of a novel strategy - Coordination polymerization precipitation to the treatment of Cu<sup>2+</sup>-containing wastewaters." Separation and Purification Technology **52**(2): 388-393.
- Gagnon, V., Chazarenc, F., Comeau, Y. and Brisson, J. (2007). "Influence of macrophyte species on microbial density and activity in constructed wetlands." Wat. Sci. Technol. **56**(3): 249-254.
- Garcia, J., Ojeda, E., Sales, E., Chico, F., Piriz, T., Aguirre, P. and Mujeriego, R. (2003). "Spatial variations of temperature, redox potential, and contaminants in horizontal flow reed beds." Ecological Engineering **21**(2-3): 129-142.
- Grosse, W. and Frick, H. J. (1999). "Gas transfer in wetland plants controlled by Graham's law of diffusion." Hydrobiologie **415**: 55-58.



- Hallam, S. J., Mincer, T. J., Schleper, C., Preston, C. M., Roberts, K., Richardson, P. M. and DeLong, E. F. (2006). "Pathways of Carbon Assimilation and Ammonia Oxidation Suggested by Environmental Genomic Analyses of Marine Crenarchaeota." Biology **4**(4): e95.
- Hanselmann, K. W., Kaiser, J. P., Wenk, M., Schön, R. and Bachofen, R. (1995). "Growth on methanol and conversion of methoxylated aromatic substrates by *Desulfotomaculum orientis* in the presence and absence of sulfate." Microbiol. **150**: 387-401.
- Hansen, T. A. (1993). Carbon metabolism of sulfate-reducing bacteria. Contemporary Perspectives. Springer-Verlag. New York.
- Hao, O. J. (2000). Metal effects on sulfur cycle bacteria and metal removal by sulfate reducing bacteria. in Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution Principles and Engineering (Eds: P. N. L. Lens, L. Hulshoff Pol), IWA Publishing, London (UK): 393-414.
- Hartmann, L. (1992). Biologische Abwasserreinigung. Berlin - Heidelberg, Springer Verlag.
- Headley, T. R., Herity, E. and Davison, L. (2005). "Treatment at different depths and vertical mixing within a 1-m deep horizontal subsurface-flow wetland." Ecological Engineering **25**(5): 567-582.
- Heal, K. V. and Salt, C. A. (1999). "Treatment of acidic metal-rich drainage from reclaimed ironstone mine spoil." Wat. Sci. Tech. **39**(12): 141-148.
- Hedin, R. S., Hammack, R. and Hyman, D. (1989). In: Hammer, D.A.(Ed.). Constructed wetlands for wastewater treatment Lewis Publishers. Chelsea, ML (V Potential importance of sulfate reduction processes in wetlands constructed to treat mine drainage: 508-514.
- Hedin, R. S., Nairn, R. W. and Kleinmann, R. L. P. (1994). Passive treatment of coal mine drainage. Washington DC, USA: US Bureau of mines circular 9389.
- Helal, H. M. and Sauerbeck, D. (1989). "Carbon turnover in the rhizosphere." Z. Pflanzen-ernähr. Bodenk. **152**: 211-216.
- Hellier, W. W. (1999). Treatment of coal mine drainage with constructed wetlands. In: Azcue, J.M. (Hrsg.) Environmental impacts of mining activities \_Berlin - Heidelberg - New York, Springer-Verlag: 103 - 121.
- Herrera, L., Hernandez, J., Bravo, L., Romo, L. and Vera, J. (1997). "Biological process for sulfate and metals abatement from mine effluents." Environmental Toxicology and Water Quality **12**: 101-107.
- Hsieh, Y. P. and Yang, H. (1989). "Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulphur species in sediment." Limnology and Oceanography **34**(6): 1126-1130.
- Hsu, S. C. and Maynard, J. B. (1999). "The use of sulfur isotopes to monitor the effectiveness of constructed wetlands in controlling acid mine drainage." Environ. Eng. and Policy **1**: 223-233.
- Hulshoff Pol, L. W., Lens, N. L. P., Stams, A. J. M. and Lettinga, G. (1998). "Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters." Biodegradation **9**: 213-224.

Jacob, H. J. (1995). 14C-Verwertung von Weizen im Verlauf der Ontogenese. In Kohlenstoff- und Stickstoffumsatz im System Pflanze-Boden (Merbach W, Bork H.R., Hrsg.), Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung (ZALF) e.V., Müncheberg.: 73-74.

Kadlec, R. H. and Knight, R. L. (1995). *Treatment wetlands*, Lewis Publishers. Boca Raton.

Kaksonen, A. H. and Puhakka, J. A. (2007). "Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals." Eng. Life Sci. **6**: 541-564.

Kalin, M., Fyson, A. and Wheeler, W. N. (2005a). Chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. The – Breckenbridge ASSMR conference (in press).

Kalin, M., Fyson, A. and Wheeler, W. N. (2006). "The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage." Science of the Total Environment **366**(2-3): 395-408.

Kalin, M. and Smith, M. P. (1997). Microbial acid reduction in sediments - concepts and application In: Proceedings, Fourth international conference on acid rock drainage, Vancouver, B.C. Canada May 31 - June 6, pp. 1321-1334, Vol. III

Kallmeyer, J. and Boetius, A. (2004). "Effects of temperature and pressure on sulfate reduction and anaerobic oxidation of methane in hydrothermal sediments of Guaymas Basin." Applied and Environmental Microbiology **70**(2): 1231-1233.

Karathanasis, A. D. and Thompson, Y. L. (1995). "Mineralogy of iron precipitates in a constructed acid mine drainage wetland." Soil Sci. Am. J. **59**: 1773 - 1781.

Kermer, K. (1999). Lehr- und Informationsmaterial zur Vorlesung Industrierewasserwirtschaft. TU Dresden.

Kickuth, R. (1984). "Das Wurzelraumverfahren in der Praxis." Landschaft und Stadt **16**(3): 145-153.

Kleinmann, R. L. P., Hedin, R. S. and Nairn, R. W. (1998). Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed wetlands. In: Geller, W.; Klapper, H.; Salomons, W. (eds.) *Acidic Mining Lakes*. Springer-Verlag. Berlin - Heidelberg - New York: 303 - 319.

Koch, R., Schöpke, R., Mangold, S., Regel, R. and Striemann, A. (2006). "Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundentsäuerung von Kippengrundwässern." Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt BMBF 02-WB 0068(3-934294-17-0).

Köhler, M. and Völgen, F. (1998). *Geomikrobiologie*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.

Köhler, R. (2000). Elektrochemische und katalytische Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoff im Grundwasser. Dissertation. Universität Magdeburg.

Kolmert, A. and Johnson, D. B. (2001). "Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria." Chem. Technol. Biotechnol. **76**: 836-843.

Kosolapov, D. B., Kuschik, P., Vainshtein, M. B., Vatsourina, A. V., Wießner, A., Kästner, M. and Müller, R. A. (2004). "Microbial processes of heavy metal removal from carbon-deficient effluents in constructed wetlands." Eng. Life Sci. **4** (5): 403-411.

Kothari, R., Buddhi, D. and Sawhney, R. L. (2008). "Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods." Renewable & Sustainable Energy Reviews **12**(2): 553-563.

Kümmel, R. and Papp, S. (1990). Umweltchemie. 2., unveränd. Aufl. Leipzig Deutschland, Verlag für Grundstoffindustrie.

Kuschik, P., Wiessner, A., Buddhawong, S., Stottmeister, U. and Kästner, M. (2006). "Effectiveness of different designed small-scale constructed wetlands to decrease acidity of acid mine drainage under field conditions." Eng. Life Sci. **6**(4): 394-398.

Leustek, T. and Saito, K. (1999). "Sulfate transport and assimilation in plants." Plant Physiol. **120**: 637-643.

Liamleam, W. and Annachhatre, A. P. (2007). "Electron donors for biological sulfate reduction." Biotechnology Advances **25**(5): 452-463.

Lide, D. R. (1996). Handbook of chemistry and physics. 76th Edition 1995-1996. CRC Press, Boca Raton.

Lindsay, W. L. (1979). Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons. New York.

Lynch, J. M. and Whipps, J. M. (1990). "Substrate flow in the rhizosphere." Plant and Soil **129**: 1-10.

Machemer, S. D., Reynolds, J. S., Laudon, L. S. and Wildeman, T. R. (1993). Balance of S in a constructed wetland built to treat acid mine drainage. Idaho Springs. Colorado, USA, Applied Geochemistry. **8**: 587-603.

Maree, J. P. and Strydom, W. F. (1985). "Biological sulphate removal in an upflow packed bed reactor." Wat. Res. **19**(9): 1101-1106.

Matagi, S. V., Swai, D. and Mugabe, R. (1998). "A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands." Afr. J. Trop. Hydrobiol. Fish. **8**: 23-35.

Mayes, W. M., Batty, L. C., Younger, P. L., Jarvis, A. P., Koiv, M., Vohla, C. and Mander, U. (2009). "Wetland treatment at extremes of pH: A review." Science of the Total Environment **407**(13): 3944-3957.

Mays, P. A. and Edwards, G. S. (2001). "Comparision of heavy metal accumulation in a natural wetland and constructed wetlands receiving acid mine drainage." Ecol. Eng. **16**: 487-500.

McIntyre, P. E., Edenborne, H. M. and Hammack, R. W. (1990). Incorporation of bacterial sulphate-reduction into constructed wetlands for the treatment of acid and metal mine drainage. In proceedings fo the 1990 Mining and Reclamation. Conference. ed. Skousen, J., Scencindiver, L., and Samuel, D., Morgantown, WV: West Virginia Univ. Publication.

- Meier, J., Babenzien, H.-D. and Katrin, W.-P. (2004). "Microbial cycling of iron and sulfur in sediments of acidic and pH-neutral mining lakes in Lusatia (Brandenburg, Germany)." Biogeochemistry **67**: 135-156.
- Merkel, B., Schaeben, H., Wolkersdorfer, C. and Hasche, A. (2005). Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer. GIS – Geowissenschaftliche Anwendungen und Entwicklungen. Wissenschaftliche Mitteilungen der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie **28/2005**.
- Meulepas, R. J. W., Jagersma, C. G., Khadem, A. F., Buisman, C. J. N., Stams, A. J. M. and Lens, P. N. L. (2009b). "Effect of environmental conditions on sulfate reduction with methane as electron donor by an Eckernförde bay enrichment." Environ. Sci. Technol. **43**(17): 6553-6559.
- Meulepas, R. J. W., Stams, A. J. M. and Lens, P. N. L. (2010). "Biotechnological aspects of sulfate reduction with methane as electron donor." Rev. Environ. Sci. Biotechnol. **9**: 59-78.
- Mierek-Adamska, A., Dabrowska, G. and Goc, A. (2009). "Genetically modified plants and strategies of soil remediation from heavy metals." Postepy Biologii Komorki **36**(4): 649-662.
- Miersch, J., Krauss, G. J. and Schlee, D. (1989). "Allelochemische Wechselbeziehungen zwischen Pflanzen - eine kritische Wertung." Wiss. Z. Univ. Halle **38**(3): 59-74.
- Mitsch, W. J. and Wise, K. M. (1998). "Water quality, fate of metals, and predictive model validation of a constructed wetland treating acid mine drainage." Was. Res. **32**(6): 1888-1900.
- Moormann, H., Kusch, P. and Stottmeister, U. (2002). "The effect of rhizodeposition from helophytes on bacterial degradation of phenolic compounds." Acta Biotechnologica **22**(1-2): 107-112.
- Muyzer, G. and Stams, A. J. M. (2008). "The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria." Nat. Rev. Microbiol. **6**: 441-454.
- Nagpal, S., Chuichulcherm, S. and Livingston, A. (2000). "Ethanol utilization by sulfatereducing bacteria." Biotechnology and Bioengineering **70**(5): 533-543.
- Nordstrom, D. K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Kittrick, J.A., Fanning, D.S. und Hossmer, L.R. (Hrsg.). Acid Sulfate Weathering, SSSA Madison 1982: 37-56.
- Nouri, J., Khorasani, N., Lorestani, B., Karami, M., Hassani, A. H. and Yousefi, N. (2009). "Accumulation of heavy metals in soil and uptake by plant species with phytoremediation potential." Environmental Earth Sciences **59**(2): 315-323.
- Nuttal, C. A. and Younger, P. L. (2000). "Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor." Wat. Res. **34**(4): 1262-1268.
- Nyquist, J. and Greger, M. (2009). "A field study of constructed wetlands for preventing and treating acid mine drainage." Ecol. Eng. **35**: 630-642.

- O'sullivan, A. D., Murray, D. A. and Otte, M. L. (2004). "Removal of sulfate, zinc and lead from alkaline mine wastewater using pilot-scale surface flow wetlands at Tara mines, Ireland." Mine Water and the Environment **23**(2): 58-65.
- O'sullivan, A. D. and Otte, M. L. (2007). Using ecosystem processes in a constructed wetland to treat mine wastewater in Ireland In Lehr, J.H. (Ed). The Encyclopaedia of Water, Wastewater and Wastewater Treatment Systems, Wiley Publishers, 2007.
- Okabe, S. and Characklis, W. G. (1992). "Effects of temperature and phosphorous concentration on microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans*." Biotechnology and Bioengineering **39**: 1031-1042.
- Okabe, S., Nielsen, P. H. and Characklis, W. G. (1992). "Factors affecting microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* in continuous culture - Limiting nutrients and sulfide concentration." Biotechnology and Bioengineering **40**: 725-734.
- Okabe, S., Nielsen, P. H. and Jones, C. W. G. (1995). "Sulfide product inhibition of *Desulfovibrio desulfuricans* in batch and continuous cultures." Wat. Res. **29**(2): 571- 578.
- Olezkiewicz, J. A., Marsteller, T. and McCartney (1989). "Effekts of pH on sulfide toxicity to anaerobic processes." Environ. Toxicol. Letter **10**: 815-822.
- Otte, M. L., Kearns, C. C. and Doyle, M. O. (1995). "Accumulation of arsenic and zinc in the rhizosphere of wetland plants." Bull. Environ. Contam. Toxicol. **55**: 154-161.
- Ozaki, H., Sharma, K. and Saktaywin, W. (2002). "Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters." Desalination **144**(1-3): 287-294.
- Page, V., Weisskopf, L. and Feller, U. (2006). "Heavy metals in white lupin: uptake, root-to-shoot transfer and redistribution within the plant." New Phytologist **171**(2): 329-341.
- Pérez-López, R., Castillo, J., Quispe, D. and Nieto, J. M. (2010). "Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO<sub>2</sub> emissions capture with alkaline paper mill waste." Hazardous Materials **177**(1-3): 762-772.
- Pietsch, W. and Schötz, A. (2004). Constructed Wetlands – ein Beitrag zur Behandlung extrem saurer Tagebauwässer In: Grundlagen und Maßnahmen zur biogenen Alkalinisierung. Weißensee Verlag Berlin, ISBN 3-89998-038-7.
- Postgate, J. R. (1979). The sulfat reducing bacteria. Cambridge, Cambridge University Press.
- Preuß, V. (2004). "Konkurrenz zwischen Methanogenen und Desulfurikanten bei der biochemischen Entsäuerung von Bergbauwässern bei Verwendung von Methanol als C- und Energiequelle." BTU Cottbus Wassertechnik und Siedlungswasserbau **56**: 57-62.
- Qin, J. J., Oo, M. H., Wai, M. N. and Wong, F. S. (2003). "Effect of feed pH on an integrated membrane process for the reclamation of a combined rinse water from electroless nickel plating." Journal of Membrane Science **217**(1-2): 261-268.

- Roden, E. E. and Zachara, J. M. (1996). "Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: influence of oxide surface area and potential for cell growth." Environ. Sci. Technol. **30**: 1618-1628.
- Rose, S. and Ghazi, M. (1997). "Release of sorbed sulfate from iron oxyhydroxides precipitated from acid mine drainage associated with coal mining." Environ. Sci. Technol. **31**: 2136-2140.
- Rothenhöfer, P., Sabin, H. and Peiffer, S. (2000). "Verringerung der Schwermetall- und Sulfatbelastung in sauren bergbaubelasteten Gewässern durch Aluminiumpräzitate." Acta Hydrochim. Hydrobiol. **28**(3): 136-144.
- Ruth, M. and Tresckow, M. (1991). Wirkungen von *Phalaris arundinacea* L. und *Glyceria fluitans* (L.) R. Brown auf Abwasser und Sediment. Wissenschafts-Verlag Frankfurt/M.
- Ryu, B. G., Yang, J. S., Kim, D. H. and Baek, K. (2010). "Pulsed electrokinetic removal of Cd and Zn from fine-grained soil." Journal of Applied Electrochemistry **40**(6): 1039-1047.
- Sahinkaya, E., Gungor, M., Bayrakdar, A., Yucesoy, Z. and Uyanik, S. (2009). "Separate recovery of copper and zinc from acid mine drainage using biogenic sulfide." Hazardous Materials **171**(1-3): 901-906.
- Sahinkaya, E., Ozkaya, B., Kaksonen, A. H. and Puhakka, J. A. (2007). "Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at 8° and 65°C temperatures is limited by acetate oxidation." Wat. Res. **41**: 2706-2714.
- Schaller, T., Moor, H. C. and Wehruli, B. (1997). "Reconstructing the iron cycle from the horizontal distribution of metals in the sediment of Baldeggersee." Aquat. Sci. **59**: 326-344.
- Schlegel, H. G. (1992). Allgemeine Mikrobiologie. Georg Thieme, Verlag Stuttgart.
- Schöpke, R. (2005). "Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen." - Habilitationsschrift; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, in Vorbereitung.
- Schöpke, R., Preuß, V., Koch, R. and Bahl, T. (2006). Einsatzmöglichkeiten passiver reaktiver Wände zur Entsäuerung potenziell saurer Kippengrundwasserströme und deren Nutzung in aktiven Untergrundbehandlungsverfahren In: Merkel, Schaeben, Wolkersdorfer, Berger (Hrsg.) Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer. TU Bergakademie Freiberg -Tagungsband; 57. Hüttenmännischer Tag.
- Schötz, A. and Pietsch, W. (2002). "Möglichkeiten zur Behandlung saurer Grubenwässer mit 'Constructed Wetlands'– Übersicht zu den wichtigsten Verfahren auf der Grundlage einer umfangreichen Literaturrecherche." BTU Cottbus Wassertechnik und Siedlungswasserbau **3**(2): 65-70.
- Schwenn, J. D. (1997). Assimilatory reduction of inorganic sulphate. In: Sulphur metabolism in higher plants. ed. by Cram, W.J., Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands: 39-58.
- Sherwood, C. R., Crites, R. W. and Middlebrooks, E. J. (1995). "Natural Systems for Waste Management and Treatment." Mc Graw-Hill Inc New York.

- Siegel, L. M. (1965). "A direct microdetermination for sulfide." Anal. Biochemistry **11**: 126-132.
- Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R. and Hellier, W. (1998). Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. The national land reclamation center located at West Virginia Universität in Montantown. West Virginia: 123.
- Sobolewski, A. (1996). "Metal species indicate the potential of constructed wetlands for long-term treatment of metal mine drainage." Ecol. Eng. **6**: 259 - 271.
- Sorrell, B. K. (1999). "On the difficulties of measuring oxygen release by root systems of wetlands plants." Ecol. **82**: 177-183.
- Stark, L. R. and Williams, F. M. (1995). "Assessing the performance indices and design parameters of treatment wetlands for H<sup>+</sup>, Fe and Mn retention." Ecol. Eng. **5**(4): 433-444.
- Stottmeister, U., Wießner, A., Kusch, P., Kappelmeyer, U., Kästner, M., Bederski, O., Müller, R. A. and Moormann, H. (2003). "Effeckt of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment." Biotechnol. Adv. **22**(1-2): 93-117.
- Stucki, G., Hanselmann, K. W. and Hürzeler, R. A. (1993). "Biological sulfuric acid transformation: Reactor design and process optimization." Biotechnol. Bioeng. **41**: 303-315.
- Taylor, G. J. and Crowder, A. A. (1983). "Uptake an accumulation of copper, nickel and iron by *Typha latifolia* L. grown in solution culture." Can. J. Bot. **61**: 1825-1830.
- Tinker, P. B. and Barraclough, P. B. (1991). Root-soil interactions. In handbook of environmental chemistry. Band 2 (Hutzinger E, Hrsg), Springer Verlag, Berlin: 153-175
- Treude, T., Krüger, M., Boetius, A. and Jörgensen, B. B. (2005a). "Environmental control on anaerobic oxidation of methane in the gassy sediments of Eckernförde Bay (German Baltic)." Limnol. Oceanogr. **50**: 1771-1786.
- Tsukamoto, T. K. and Miller, G. C. (1999). "Methanol as a carbon source for microbiological treament of acid mine drainage." Wat. Res. **33**(6): 1365-1370.
- Uematsu, Y., Suzuki, K., Iida, K., Hirata, K., Ueta, T. and Kamata, K. (2002). "Determination of low levels of methanol and ethanol in licorice extract by large volume injection head-space GC." Journal of the Food Hygienic Society of Japan **43**(5): 295-300.
- Utgikar, P., Vivekm, S. M., Harmon, N. C., Henry, H., Tabak, R. G. and John, R. H. (2002). "inhibition of sulfate reducing bacteria by metal sulfide formation in Bioremediation of Acid mine drainage." Environ. Toxicol. **17**: 40-48.
- Van Gastel, M., Reijerse, E. J. and Lubitz, W. (2006). Erzeugung und Umsetzung von molekularem Wasserstoff durch Hydrogenasen. Max-Planck-Institut für bioanorganische Chemie, Mülheim an der Ruhr, Tätigkeitsbericht.
- Van Germerden, H. and De Wit, R. (1986). "Strategies of phototrophic bacteria in sulfidecontaining environments." Microbes in Extreme Environments: 111-127.

- van Houten, B. H. G. W., Roest, K., Tzeneva, V. A., Dijkman, H., Smidt, H. and Stams, A. J. M. (2006). "Occurrence of methanogenesis during start-up of a full-scale synthesis gas-fed reactor treating sulfate and metal-rich wastewater." Water Research **40**(3): 553-560.
- Van Houten, R. T., Hulshoff Pol, L. W. and Lettinga, G. (1994). "Biological sulfate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source." Biotechnol. Bioeng. **44**: 586-594.
- Van Houten, R. T., Van der Spoel, H., Van Aelst, A. C., Hulshoff Pol, L. W. and Lettinga, G. (1996). "Biological sulfate reduction using synthesis gas as energy and carbon source." Bio-technol. Bioeng. **50**: 136-144.
- Vymazal, J. (2007). "Removal of nutrients in various types of constructed wetlands." Science of the Total Environment **380**(1-3): 48-65.
- Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P. F., Green, M. B. and Haberl, R. (1998). "Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe." Backhuys Publishers, Leiden.
- Walther, C. S. M. (2001). Methanol als Elektronendonator für die mikrobielle Dekontamination sulfathaltiger Wässer. Dissertation. Uni. Leipzig.
- Watten, B. J., Sibrell, P. L. and Schwartz, M. F. (2005). "Acid neutralization within limestone sand reactors receiving coal mine drainage." Environ. Pollut. **137**: 295-304.
- Webb, J. S., McGinness, S. and Lappin-Scott, H. M. (1998). "Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands." Journal of Applied Microbiology **84**: 240-248.
- Widdel, F., Musat, F., Knittel, K. and Galushko, A. (2007). anaerobic degradation of hydrocarbon with sulfate as electron acceptor. In: Barton L.L., Hamilton W.A. (eds) Sulfate reducing bacteria. Cambridge University Press, Cambridge.
- Wiessner, A., Kusch, P., Buddhawong, S., Stottmeister, U., Mattusch, J. and Kästner, M. (2006a). "Effectiveness of various small-scale constructed wetland designs for the removal of iron and zinc from acid mine drainage under field conditions." Eng. Life Sci. **6**(6): 584-592.
- Wiessner, A., Kusch, P., Kappelmeyer, U., Bederski, O., Müller, R. and Kästner, M. (2006). Influence of Helophytes on Redox Reactions in their Rhizosphere in: Macková, M., Dowling, D. N., Macek, T. (Hrsg.). Phytoremediation and rhizoremediation. Theoretical background Focus on Biotechnology 9A. Springer, Berlin: 69-82
- Wilke, A. (2001). Optimierung der biosorptiven Schwermetallentfernung unter Verwendung von immobilisierter Algenbiomasse. Dissertation, TU Berlin.
- Willscher, S. (2001). Lösungsansätze zur Minderung der Umweltbelastung durch saure Grubenwässer. I. Maßnahmen zu deren Minimierung und Verfahren der aktiven Behandlung, Vom Wasser. **97**: 145-166.
- Wissing, F. (1995). Wasserreinigung mit Pflanzen. Verlag Eugen Ulmer. Stuttgart.
- Wissing, F. and Hoffmann, K. (2002). Wasserreinigung mit Pflanzen. Stuttgart, Verlag Eugen Ulmer.



Wisskirchen, C., Dold, B., Friese, K., Spangenberg, J. E., Morgenstern, P. and Glaesser, W. (2010). "Geochemistry of highly acidic mine water following disposal into a natural lake with carbonate bedrock " Applied Geochemistry **4**: 1-15.

Worch, E. (1997). Wasser und Wasserinhaltsstoffe – eine Einführung in die Hydrochemie. Teubner-Verlag. Stuttgart-Leipzig.

Woulds, C. and Ngwenya, B. T. (2004). "Geochemical processes governing the performance of a constructed wetland treating acid mine drainage, Central Scotland." Applied Geochemistry **19**: 1773-1783.

WRc/SevernTrent (1996). "Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment."

Yamaguchi, T., Harada, H., Hisano, T., Yamazaki, S. and Tseng, I. (1999). "Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulfate." Was. Res. **33**(14): 3182-3190.

Ye, Z. H., Baker, A. J. M. and Wong, M. H. (1994). Heavy metal tolerance, uptake and accumulation in populations of *Typha latifolia* L. and *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel. In: Proc. 4th Internat Conf. wetland systems for water pollution control. pp 297-306, ICWS secretariat, Guangzhou, P.R. China

Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G. and Simmons, J. (2003). Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems. Mine Water and the Environment. **22**: 118-129.

# Anhang

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.2-1: Reaktionsschritte der mikrobiellen Sulfatreduktion (Schwenn 1997; Leustek und Saito 1999).....	7
Abb. 2.4-1: Constructed Wetland-Varianten zur Behandlung von Abwässern (Wissing 1995) .....	24
Abb. 3.1-1: Schema der horizontal subsurface-flow Labor-Versuchpflanzenkläranlage (SSF). .....	30
Abb. 3.2-1 : Schema des Laborreaktors zur dissimilatorischen Sulfatreduktion. ....	31
Abb. 3.3-1: Schema des Hydroponiksystems mit Wasserstoffeintrag .....	32
Abb. 4.1-1: pH-Werte des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe (d <sub>0</sub> =02.05.2008) .....	39
Abb. 4.1-2: Basenkapazitätsfrachten des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe (d <sub>0</sub> =02.05.2008) .....	41
Abb. 4.1-3: Fe <sub>ges.</sub> -Frachten des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe (d <sub>0</sub> =02.05.2008) .....	44
Abb. 4.1-4: Zn <sup>2+</sup> -Frachten des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe (d <sub>0</sub> =02.05.2008) .....	46
Abb. 4.1-5: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Frachten des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe (d <sub>0</sub> =02.05.2008) .....	48
Abb. 4.1-6: TOC-Konzentration des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe (d <sub>0</sub> =02.05.2008) .....	50
Abb. 4.1-7: O <sub>2</sub> -Konzentration des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Becken SSF, HP und SF in Abhängigkeit von der Fließstrecke und der Probenahmetiefe (d <sub>0</sub> =02.05.2008) .....	52
Abb. 4.1-8: Flächenspezifische Wasserzulauf- und -ablaufmengen a) und prozentualer Wasserverlust b) der Becken (mit Zulaufvolumenströmen von 43,2 l/m <sup>2</sup> d in Phase A und 24,48 l/m <sup>2</sup> d in Phase B; d <sub>0</sub> = 02.05.2008) .....	53
Abb. 4.2-1: Wachstum (Zunahme der Proteinkonzentration) Abnahme der Sulfat- und Propionatkonzentration bzw. Acetatbildung in der Anreicherungskultur SRBPM 111-254	

Abb. 4.2-2: Wachstum (Zunahme der Proteinkonzentration) und Abnahme der Methanol- bzw. Sulfatkonzentration in der Anreicherungskultur SRBMM 111-2.....	54
Abb. 4.2-3: Beziehungen zwischen Propionatkohlenstoffkonzentration im Zulauf bzw. Propionatkohlenstoffverbrauch, Proteinkonzentration, Sulfatreduktionsrate (SRR) und Bakterienwachstumsrate ( $\mu_{(s/p)}$ ) bei Phase A (VWZ von 0,47 Tagen) und Phase B (VWZ von 0,33 Tagen); (Wasserstoffvolumenstrom von 1L/h) .....	56
Abb. 4.2-4: Beziehungen zwischen Methanolkonzentration im Zulauf bzw. Methanolverbrauch, Proteinkonzentration, Sulfatreduktionsrate (SRR) und Bakterienwachstumsrate ( $\mu_{(s/p)}$ ) bei Phase A (VWZ von 5,2 Tagen) und Phase B (VWZ von 4,7 Tagen); (Wasserstoffvolumenstrom 1L/h) .....	57
Abb. 4.2-5: Beziehungen zwischen Redoxpotential und pH-Wert im Reaktor mit Propionat als C-Quelle und einer VWZ von 0,47 Tagen (Phase A) bzw. 0,33 Tagen (Phase B).....	58
Abb. 4.2-6: Beziehungen zwischen Redoxpotential und pH-Wert im Reaktor mit Methanol als C-Quelle während der Phase A (VWZ von 5,2 Tagen) und Phase B (VWZ von 4,7 Tagen).....	58
Abb. 4.2-7: Beziehungen zwischen Eisen- und Sulfidkonzentration bzw. Eisenentfernungsrate im Reaktor mit Propionat als C-Quelle bei Phase A (VWZ von 0,47 Tagen) und Phase B (VWZ von 0,33 Tagen) .....	59
Abb. 4.2-8: Beziehungen zwischen Eisen- und Sulfidkonzentration bzw. Eisenentfernungsrate im Reaktor mit Methanol als C-Substrat bei Phase A (VWZ von 5,2 Tagen) und bei Phase B (VWZ von 4,7 Tagen).. .....	60
Abb. 4.2-9: Wasserstoffmenge im Zu- und Ablauf bzw. Verbrauch beim kontinuierlichen Fermentationsversuch und einer VWZ von 0,33 Tagen (mit Propionat als C-Quelle) ....	60
Abb. 4.2-10: Sulfatreduktionsertragskoeffizient beim kontinuierlichen Fermentationversuch mit einer VWZ von 0,33 Tagen, bei Wasserstoffvolumenströmen von 18 und 20 ml/min (mit Propionat als C-Quelle) .....	61
Abb. 4.2-11: Beziehungen zwischen H <sub>2</sub> -Volumenströmen bzw. H <sub>2</sub> -Verbrauch, Sulfatreduktionsrate (SRR) und Wasserstoffertagskoeffizienten bei der VWZ von 0,47 Tagen .....	62
Abb. 4.2-12: Beziehungen zwischen H <sub>2</sub> -Volumenströmen und Wasserstoffertagskoeffizienten bei der VWZ von 0,33 Tagen .....	62
Abb. 4.3-1: pH-Wert des Zu- und Ablaufwassers bzw. des Porenwassers im Modell-Wetland mit flotierender Pflanzenmatte und Wasserstoffbegasung in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (jeweils n = 6) (Zeitraum 27.07.2009 bis 29.10.2009). .....	64
Abb. 4.3-2: Beziehungen zwischen Redoxpotential und pH-Wert in Abhängigkeit von der Zeit im Modellwetland mit flotierender Pflanzenmatte und kontinuierlicher Teilstromrezirkulation während der Versuchsphase A und B (jeweils n = 6) (Zeitraum von 27.07.2009 bis 29.10.2009). .....	65

Abb. 4.3-3: Konzentrationen an DOC und IC im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, bei Phase A und B jeweils n = 6) .....	66
Abb. 4.3-4: Flächenspezifische Gesamtsulfid-Fracht im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, bei Phase A und B jeweils n = 6).....	67
Abb. 4.3-5: Flächenspezifische Sulfatfracht im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, Phase A und B jeweils n = 6) .....	68
Abb. 4.3-6: Flächenspezifische Fe <sub>ges.</sub> -Fracht im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, bei Phase A und B jeweils n = 6) .....	69
Abb. 4.3-7: Flächenspezifische Zink- und Mangan-Fracht im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, bei Phase A und B jeweils n = 6).....	70
Abb. 4.3-8: Flächenspezifische Al-Fracht im Zu- (0 cm) und Ablaufwasser (100 cm) bzw. im Porenwasser in Abhängigkeit von der Fließstrecke während den Versuchsphasen A und B (Zeitraum 09.06 - 29.10.2009, bei Phase A und B: n = jeweils 6) .....	71

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.2-1: Optimale pH-Werte verschiedener mesophiler Desulfurikanten (Hanselmann <i>et al.</i> 1995; Köhler und Völsgen 1998; Meulepas <i>et al.</i> 2009b). ....	9
Tabelle 2.2-2: Redoxpotentiale verschiedener mikrobieller Redoxreaktionen (Kümmel und Papp 1990; Köhler und Völsgen 1998). ....	10
Tabelle 2.4-1: Wichtigste Schadstoffentfernungsmechanismen in Pflanzenkläranlagen (nach (WRc/SevernTrent 1996) ....	16
Tabelle 3.4-1: Zusammensetzung der Modellabwässer (nach Bissinger <i>et al.</i> 2000) ....	33
Tabelle 3.4-2: Zusammensetzung der Spurensalzlösung für das Modellabwasser (nach Bissinger <i>et al.</i> 2000).....	34
Tabelle 3.7-1: Physikalische und chemische Analysenmethoden.....	36
Tabelle 5.2-1: Vergleich der Kosten von Wasserstoff aus verschiedenen Produktionsprozessen, spezifischer H <sub>2</sub> -Verbrauch pro kg Sulfat bzw. spezifische Kosten für den Wasserstoff pro kg umgesetztes Sulfat. ....	85

## Lebenslauf

Zur Person	Name	Hoang Nam Nguyen
	Geburt	29.04.1967 in Hanoi Vietnam
	Familienstand	verheiratet
Schulbildung	1973-1981	Grundschule Dong Thai in Hanoi
	1981-1984	Oberschule Chu Van An in Hanoi
		Abschluss: Abitur
Studium	1986-1991	Studium der Chemie an der Universität Hanoi
		Abschluss: Diplom
	2001-2003	Studium der Chemie an der Nationaluniversität Hanoi
		Anschluss: Master
Promotion	seit 2005	Anfertigung der Dissertation mit dem Thema „Untersuchungen zur Behandlung saurer Grubenwässer in Pflanzenklärsystemen“
Berufliche Tätigkeiten	1991 -1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im National-Wissenschaft und Technologie Zentrum Vietnam in Hanoi
	Seit 1998	Lehrstuhl an der Technische Universität für Bergbau und Geologie in Hanoi